



HAL
open science

Polymorphisme, dynamique et transitions de phases dans les dérivés de l'adamantane

Bacem Ben Hassine

► **To cite this version:**

Bacem Ben Hassine. Polymorphisme, dynamique et transitions de phases dans les dérivés de l'adamantane. Matériaux. Université de Bordeaux; Université de Sfax (Tunisie), 2018. Français. NNT : 2018BORD0056 . tel-01896049

HAL Id: tel-01896049

<https://theses.hal.science/tel-01896049>

Submitted on 15 Oct 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE EN COTUTELLE

PRÉSENTÉE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

SPÉCIALITÉ : **Lasers, Matière et Nanosciences**

ET DE L'UNIVERSITÉ DE SFAX

FACULTÉ DES SCIENCES DE SFAX

SPÉCIALITÉ : **Physique**

PAR **Bacem BEN HASSINE**

POLYMORPHISME, DYNAMIQUE ET TRANSITIONS DE PHASES DANS LES DÉRIVÉS DE L'ADAMANTANE

Thèse encadrée par :

Philippe NEGRIER (encadreur); Ali KALLEL (co-directeur)
et Denise MONDIEIG (co-directrice)

Soutenue le 3 mai 2018

Devant la commission d'examen composée de :

M. GUIONNEAU, Philippe	PR., Univ. de Bordeaux	Président
Mme. BARRIO, Maria	PR., Univ. Poly. de Catalogne	Examinateur
M. BULOUE, Alain	PR., Univ. du Maine	Rapporteur
M. FATTOUM, Arbi	MC., Univ. de Gafsa	Rapporteur
Mme. MONDIEIG, Denise	MC., Univ. de Bordeaux	Co-directrice
M. KALLEL, Ali	PR., Univ. de Sfax	Co-directeur

Remerciements

Ce travail a été réalisé en cotutelle entre l'université de Bordeaux au sein du Laboratoire Ondes et Matière d'aquitaine (LOMA) dans l'équipe de recherche "Photonique et Matériaux", thématique "Polymorphisme et Matériaux Mixtes" sous la direction de Dr. **Denise Mondieig** et l'université de Sfax au sein du Laboratoire des Matériaux Céramiques Composites et Polymères (LaMaCoP) à la Faculté des Sciences de Sfax sous la direction de Pr. **Ali Kallel**.

Je tiens en premier lieu à exprimer toute ma gratitude à Messieurs **Jean-Pierre Delville** et **Fabio Pistolesi** qui se sont succédés à la direction du Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine depuis mon année de Master II à la fin de ma thèse. Je vous remercie de m'avoir donné l'opportunité d'intégrer le laboratoire et d'aboutir à la rédaction du présent manuscrit.

Je voudrais ensuite témoigner toute ma reconnaissance à Monsieur **Ali Kallel**, mon co-directeur de thèse, qui a accepté ma proposition de projet de thèse en cotutelle. Je vous remercie de m'avoir encadré et me donner l'opportunité d'intégrer le laboratoire (LaMaCoP) à la faculté des sciences de Sfax. Sa disponibilité ainsi que ses qualités humaines m'ont énormément aidé tout au long de ma thèse.

Je tiens à remercier Madame **Denise Mondieig**, ma co-directrice de thèse, de m'avoir accueilli dans son équipe de recherche. Outre sa disponibilité et sa patience, elle m'a fait confiance et m'a donné une totale autonomie pour ce projet. Je lui exprime ma reconnaissance pour sa précieuse assistance, sa bonne humeur, son soutien, ses prodigieux conseils et tout le savoir qu'elle m'a communiqué.

Je tiens à remercier aussi mon co-responsable de thèse, Monsieur **Philippe Negrier** pour son écoute, sa disponibilité, sa patience, sa précieuse assistance, ses valeureuses aides et surtout pour sa bonne humeur. Je le remercie également pour m'avoir permis de profiter de ses connaissances dans le domaine des sciences des matériaux.

Je tiens à remercier les membres de mon Jury pour m'avoir fait l'honneur de juger mon travail et d'assister à ma soutenance :

Monsieur **Philippe Guionneau**, Professeur à Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, pour avoir accepté de présider le jury et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Monsieur **Alain Bulou**, Professeur émérite à l'université du Maine, pour avoir accepté sans hésitation d'évaluer mon travail en tant que rapporteur.

Monsieur **Arbi Fattoum**, Maître de conférence à l'université de Gafsa, pour s'être intéressé à mon travail et avoir assuré la fonction de rapporteur.

Madame **Maria Barrio**, Professeur à l'université Polytechnique de Catalogne, pour avoir suivi mon travail depuis le début de ma thèse et pour le temps et l'attention qu'elle a consacrées à la lecture de mon manuscrit.

Mes remerciements s'adressent aussi

A Monsieur **Josep Lluís Tamarit** pour sa participation valorisante dans ce travail et qui m'a accepté dans son groupe de recherche pour effectuer des stages au sein du groupe de caractérisation des matériaux à l'université polytechnique de Catalogne, c'était un plaisir de travailler au sein de son groupe qui était bien animé avec son enthousiasme débordant qu'il a toujours gardé. J'ai aussi admiré sa passion pour la physique des matériaux et ses idées novatrices.

Aux membres de l'équipe de Monsieur Josep Lluís Tamarit : **Maria Barrio, Michela Romanini, Pol Lloveras, Roberto Macovez, Guadalupe N. Ruiz**, pour m'avoir accueilli avec tant de gentillesse lors de mes stages à l'université polytechnique de Catalogne.

A Monsieur **Stéphane Massip** avec lequel j'ai pu travailler sur monocristal au département diffraction des rayons X de l'IECB.

A Monsieur **Alain Bulou** avec lui j'ai pu réaliser les mesures de Raman à l'Institut des Molécules et des Matériaux du Mans (IMMN). Merci.

A **Karim Karoui** avec lui nous avons réalisé le calcul Ab-initio de la partie spectroscopie vibrationnelle.

Enfin, je remercie mes chers parents **Azouz Ben Hassine** et **Naima Abd Moula** pour leurs encouragements durant ma thèse. Leur principal objectif était d'améliorer mes connaissances et d'avoir une bonne formation académique. Je vous aime trop !! Merci pour tout.

Je remercie toute personne qui m'a orienté, encouragé, conseillé et soutenu durant toute la période de ma thèse, bien évidemment ma sœur, mon beau frère, mes amis et ma future femme "**BF**" qui ont toujours été là pour moi (je vous aime).

Table des matières

Introduction générale	1
I Bilan bibliographique sur les principaux thèmes de notre étude	5
I.1 Polymorphisme	6
I.2 Transition de phase et paramètre d'ordre	6
I.3 Désordre dynamique et cristal plastique	8
I.4 L'adamantane et ses dérivés	9
I.4.1 L'adamantane	9
I.4.2 Dérivés de l'adamantane	10
I.4.2.a Dérivés 1-X-adamantane	12
I.4.2.b Dérivés 2-X-adamantane	13
I.4.2.c Dérivés 1,3-di-X-adamantane	16
II Matériaux et techniques expérimentales	19
II.1 Présentation des matériaux étudiés	20
II.1.1 Matériaux et provenance	20
II.1.2 Purification par sublimation	20
II.2 Techniques expérimentales	22
II.2.1 Analyse Enthalpique Différentielle	22
II.2.1.a Détermination des températures et des énergies de transitions	23
II.2.1.b Incertitudes sur les températures et les énergies	24
II.2.2 Analyse thermique à haute pression	25
II.2.3 Diffraction des rayons X	27
II.2.3.a Diffractomètre à compteur Inel	28
II.2.3.b Diffractomètre Rigaku FR-X	30
II.2.4 Diffusion Raman	31
II.2.5 Mesures de génération de seconde harmonique (GSH)	31
II.2.6 Spectroscopie diélectrique	33
II.2.6.a Description des appareils de mesures utilisés	33
II.2.6.b Analyse des mesures de spectroscopie diélectrique	35

III Étude du polymorphisme et de la dynamique de réorientation du 1-fluoradamantane	39
III.1 Introduction	40
III.2 Méthodes expérimentales utilisées	41
III.3 Résultats et discussions	41
III.3.1 Caractérisation de la transition de phases (II-I) par DSC à pression normale	41
III.3.2 Caractérisation de la transition de phases (II-I) par ATD à haute pression	41
III.3.3 Caractérisation de la transition de phases (III-II) par des mesures de seconde d'harmonique (GSH)	44
III.3.4 Étude cristallographique	46
III.3.4.a Phase Basse température III	48
III.3.4.b Phase Intermédiaire II	49
III.3.4.c Phase Haute température I	49
III.3.4.d Évolution des paramètres de maille en fonction de la température	50
III.3.4.e Paramètre d'ordre de la transition III-II	51
III.3.5 Réorientation dynamique dans les phases basse température	53
III.3.5.a Mesures diélectriques	53
III.3.5.b Corrélation entre les mesures DRX et les mesures diélectriques	57
III.4 Conclusion	59
IV Polymorphisme et étude vibrationnelle du 1-adamantaneméthanol	61
IV.1 Introduction	62
IV.2 Résultats et discussions	62
IV.2.1 Analyse thermique à pression normale	62
IV.2.2 Analyse thermique à haute pression	63
IV.2.3 Analyse cristallographique	65
IV.2.3.a Phase haute température	65
IV.2.3.b Phase basse température	66
IV.2.4 Évolution des paramètres de maille en fonction de la température	68
IV.2.5 Paramètre d'ordre de la transition (II-I)	72
IV.2.6 Étude vibrationnelle	74
IV.2.6.a Identification des modes de vibration	74
IV.2.6.b Évolution des modes de vibration (-OH) en fonction de la température	76
IV.3 Conclusion	84
V Étude thermique et structurale des disubstitués 1,3-di-X-adamantane (X= CH₃, Br, OH)	87
V.1 Introduction	88
V.2 Étude thermique et structurale du 1,3-diméthyladamantane	88
V.2.1 Analyse thermique à pression normale et à haute pression	88

TABLE DES MATIÈRES

V.2.2	Étude structurale	90
V.2.2.a	Structure de la phase basse température (II)	90
V.2.2.b	Étude structurale de la phase haute température (I)	92
V.2.2.c	Évolution des paramètres de maille en fonction de la température	92
V.3	Étude thermique et structurale du 1,3-dibromoadamantane	97
V.3.1	Analyse thermique à pression normale et à haute pression	97
V.3.2	Étude structurale	99
V.3.2.a	Structure de la phase solide (I)	99
V.3.2.b	Évolution des paramètres de maille en fonction de la température	99
V.4	Étude thermique et structurale du 1,3-adamantanediol	102
V.4.1	Analyse thermique à pression normale	102
V.4.2	Étude structurale	102
V.4.2.a	Structure de phase basse température (II)	103
V.4.2.b	Évolution des paramètres de maille en fonction de la température	105
V.5	Conclusion	107
Conclusion générale		109
A Publications		111
B Extrait des CIF (Positions Atomiques) des structures		133

Table des figures

I.1	Paramètre d'ordre η en fonction de la température T : a) Transition du premier ordre, b) Transition du second ordre.	7
I.2	Représentation schématique des transitions possibles d'un liquide de molécules dipolaires en un verre structuré, un cristal ordonné ou un cristal vitreux. Brand <i>et al.</i> [2002]	8
I.3	Structure de la molécule de l'adamantane $C_{10}H_{16}$	9
I.4	Polymorphisme de l'adamantane : a) Evolution des paramètres de mailles et b) Evolution du volume en fonction de la température. Amoureux and Foulon [1987]	10
I.5	Les caractéristiques des transitions de phases (solide-solide) et fusion dans différents dérivés de l'adamantane. Clark <i>et al.</i> [1977]	11
I.6	Polymorphisme des 1-X-adamantane (X=Cl, Br, I).	12
I.7	Polymorphisme des 2-X-adamantane (X= Cl, Br).	14
I.8	Structure de la phase basse température monoclinique dans le plan perpendiculaire à a , le désordre statistique concernant l'occupation du site de l'atome d'oxygène sur trois sites différents est présenté avec des taux d'occupations fractionnelles de 0,25(O1), 0,25(O2) et 0,50(O3). Romanini <i>et al.</i> [2012]	15
I.9	Les spectres de perte diélectrique de la phase basse température du 2-adamantanone pour plusieurs températures. Les lignes solides sont des exemples des ajustements utilisant les fonctions Havriliak-Negami et Cole-Cole respectivement, pour les processus de relaxation α et β . Romanini <i>et al.</i> [2012]	16
II.1	Image de l'appareil de purification par sublimation sous vide.	21
II.2	DSC pour les transitions endothermiques avant et après purification du 1-adamantaneméthanol a) (solide-solide), b) (solide-liquide).	21
II.3	Schéma descriptif de l'Analyseur Enthalpique Différentiel Perkin-Elmer DSC-7.	22
II.4	Schéma descriptif du principe de la DSC.	23
II.5	Exploitation d'un signal (DSC) endothermique.	24
II.6	(ATD) Analyse thermique différentielle à haute pression.	26
II.7	a) Schéma de la capsule haute pression en étain avec thermocouple connecté, b) Piston de Bridgman.	26

II.8	a) Signal différentiel d'une transition de phases en fonction de la température obtenu avec l'ATD. b) Évolution de la pression en fonction de la température pendant l'expérience.	27
II.9	Schéma descriptif du diffractomètre à compteur courbe Inel CPS 120.	29
II.10	Configuration de la mesure de génération de seconde harmonique en fonction de la température. Clevers <i>et al.</i> [2013]	32
II.11	a) Image du support d'échantillon, b) Schéma du condensateur.	34
II.12	Schéma de la ligne coaxiale utilisée pour les mesures diélectriques à haute fréquence. Kremer and Schönhals [2003]	35
II.13	Configuration expérimentale pour les mesures diélectriques de température à large bande. Technologies [2003]	36
II.14	Partie imaginaire de la permittivité diélectrique pour les équations de Debye, Cole-Cole (CC), Cole-Davidson (CD) et Havriliak-Negami (HN).	37
III.1	Structure de la molécule 1-F-adamantane.	40
III.2	Thermogrammes (DSC) obtenus pour la transition de phase II-I du 1-F-adamantane. Ligne en noir, lors du refroidissement ($1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$); Ligne en rouge, lors du chauffage ($1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).	42
III.3	a) Exemples de courbes d'analyse thermique différentielle pour la transition II-I pour différentes pressions, b) Diagramme de phases Pression-Température obtenu à partir des courbes (ATD) à haute pression : l'évolution de la transition (solide-solide) II-I en fonction de la pression.	43
III.4	Signaux GSH obtenus pour le 1-F-adamantane. (■), lors du refroidissement ($1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$); (⊕), en chauffant ($1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$). Le signal apparaît/disparaît à 178 K et augmente en diminuant la température jusqu'à 100K. Yuan <i>et al.</i> [2017]	44
III.5	Des images microscopiques d'un monocristal de 1-F-adamantane à différentes températures : a) 159,8K, b) 178,1K et c) 231,3K.	45
III.6	L'évolution des paramètres de maille (a, ■) et (c, ▲) en fonction de la température dans les phases basse température entre 80K et 220K.	46
III.7	Structures cristallines du 1-F-adamantane : a) Phase III ($P\bar{4}2_1c$, $Z = 2$, $Z' = 1/4$) à 90 K, b) Phase II ($P4_2/nmc$, $Z = 2$, $Z' = 1/4$) à 190 K. Le taux d'occupation des atomes de fluor (bleu) est de 1/4, il reste inchangé à travers la transition de second ordre III-II (vert). c) Phase I ($Fm\bar{3}m$, $Z=4$, $Z'=1/8$) à 295 K. Le taux d'occupation devient 1/8 (jaune) après la transition du premier ordre II-I.	47
III.8	Superposition des spectres de diffraction X du 1-F-adamantane : expérimentaux (cercles rouges), calculés après affinement Rietveld (lignes noires), différences entre les deux (lignes bleues) et les positions des réflexions de Bragg (tirets verticaux), a) Pour la phase III à 90 K, b) Pour la phase II à 190 K et c) Pour la phase I à 295 K. L'insertion correspond aux données entre 40° et 100° (amplifiées par un facteur 25 pour les phases III et II, 40 pour la phase I).	48

III.9 ψ est l'angle entre la projection dans le plan (a,b) du dipôle C-F des quatre positions d'équilibre pour les atomes de fluor et l'axe a ou b tétragonal pour les deux structures cristallines à basse température (III, 90K, $\psi = 6,8^\circ$) et (II, 190K, $\psi = 0^\circ$). 49

III.10a) Variation des paramètres de maille ($a' = a_{III}\sqrt{2}$, c_{III} , $a'' = a_{II}\sqrt{2}$, c_{II} , a_I) du 1-F-adamantane (▲ et ■ phases III et II; ● phase I) en fonction de la température pour les trois phases solides III, II et I, b) Variation du volume par molécule (V/Z) en fonction de la température pour les trois phases solides III, II et I, ($Z_{III}=2$, $Z_{II}=2$ et $Z_I=4$). Les lignes correspondent aux ajustements polynomiaux et linéaires. 50

III.11 Valeurs normalisées des données de GSH et des données issues de la diffraction des rayons X (variation de l'angle ψ entre la projection de la liaison C-F et un axe cristallographique (a ou b) (voir figure III.9)). La ligne noire correspond à l'ajustement de l'équation (III.7) pour les données GSH lors du refroidissement ($\beta = 0,255 \pm 0,008$ avec $T_c = 178,8 \pm 0,3K$). La ligne rouge correspond à l'ajustement lors du chauffage (β est $0,263 \pm 0,008$ avec $T_c = 179,1 \pm 0,3K$). La ligne bleue correspond à l'ajustement des données de diffraction des rayons X ($\beta = 0,250 \pm 0,027$ avec $T_c = 180,00 \pm 0,1K$). 53

III.12a) Variations isothermes de $\log(\varepsilon'')$ en fonction de la fréquence du 1-F-adamantane. Les courbes en trait continu sont obtenues par l'ajustement des points expérimentaux. Pour le spectre à 64K, la composante linéaire et les fonctions CC sont représentées par des lignes pointillées rouges. b) Variation de $\log(\varepsilon'')$ en fonction de la fréquence à 128 K, lignes en pointillés indiquent les deux composantes : (HN) en rouge pour la relaxation (α) et (CC) en rose pour la relaxation (α'), utilisées pour l'ajustement. 54

III.13 Exposant d'étirement β^{KWW} en fonction de l'inverse de la température pour les deux relaxations α et α' 55

III.14 Temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température pour les différents processus de relaxation. Phases III et II : α (■), α' (□) et β (cercles verts pleins) de ce travail. Les carrés rouges vides sont des temps de relaxation obtenus par Amoureux et al. Amoureux *et al.* [1985] (○) et (●) correspondent à la relaxation β prédite selon le modèle de couplage. Ngai [2011] Phase I : relaxation α obtenue à partir de la diffusion neutronique quasiélastique dans Réf. Bée and Amoureux [1983] (△) et de la spectroscopie diélectrique dans Réf. Amoureux *et al.* [1985] (▲). Les lignes pointillées représentent les ajustements d'Arrhenius. Ben Hassine *et al.* [2016] 56

III.15 Projection de l'atome de fluor F représentant les rotations de 180° et 120° respectivement autour de l'axe binaire et de l'axe ternaire de la structure tétragonale. 57

IV.1 Structure de la molécule du 1-adamantaneméthanol. 62

IV.2 Thermogrammes (DSC) pour les transitions endothermiques : a) Transition solide-solide, variation du C_p , b) Transition solide-liquide, variation de l'enthalpie. 62

IV.3 Exemples de courbes d'analyse thermique différentielle pour différentes pressions, a) Pour la transition II-I, b) Pour la fusion.	63
IV.4 Diagramme de phase Pression-Température obtenu à partir des courbes (ATD) à haute pression : transitions solide-solide (\square) et fusion (\blacksquare) en fonction de la pression.	64
IV.5 Structures cristallines du 1-adamantaneméthanol : phase I à 275 K (panneaux de gauche, a) le long de a et c) le long de b), la phase II à 90 K (panneaux de droite, b) le long de b et d) le long de a).	66
IV.6 Les figures a) et b) décrivent le schéma de liaison hydrogène intermoléculaire pour les phases I (le long de b) et II (le long de a), respectivement. A et D indiquent le caractère accepteur et donneur des atomes d'oxygène.	67
IV.7 Superposition de diagramme de diffraction X : expérimental (cercles rouges), calculé après affinement Rietveld (ligne noire), différence entre les deux (ligne bleue) et les positions des réflexions de Bragg (tiret verticaux) pour la phase monoclinique II de 1-adamantaneméthanol à 90 K de groupe d'espace $P2_1/n$. L'insertion correspond aux données entre 38° et 78° (amplifiées par un facteur 10).	68
IV.8 Variation des paramètres de maille et du volume du 1-adamantaneméthanol en fonction de la température pour les phases II (cercles pleins) et I (cercles vides). Les lignes correspondent aux ajustements polynomiaux (voir tableau IV.4). Les lignes pointillées verticales indiquent la transition II-I.	70
IV.9 Tenseurs de dilatation thermique du 1-adamantaneméthanol pour la phase monoclinique $P2_1/n$ a) A 180K et b) A 265K et, pour la phase orthorhombique $Pnmm$ c) A 320K. d) Valeurs propres α_i des phases orthorhombique (symboles vides) et monoclinique (symboles pleins) en fonction de la température.	71
IV.10 Paramètre d'ordre η en fonction de la température pour la phase II monoclinique (cercles pleins) et la phase orthorhombique I (cercles vides). La ligne correspond à l'ajustement selon l'équation (IV.4). Les images le long de la courbe du paramètres d'ordre représentent des schémas de la liaison hydrogène indiquant le taux d'occupation de l'hydrogène du groupe -OH. Ben Hassine <i>et al.</i> [2015]	73
IV.11 a) Spectres Raman entre $(0-4000 \text{ cm}^{-1})$ à 93K pour deux configurations différentes de la polarisation du monocristal (HH) et (VV) présentées en b).	74
IV.12 a) Fréquences calculées (B3LYP-LanL2DZ) en fonction des fréquences expérimentales (Raman), b) Spectres Raman : calculés (avant et après considération du scale factor SF) et expérimental entre $(0-4000 \text{ cm}^{-1})$	75
IV.13 Les différents modes de vibration (-OH) présentés sous forme de flèche associés à leurs fréquences calculées.	78
IV.14 Spectres Raman expérimentaux à basse température (93K, Phase II) et à haute température (313K, phase I) : a) entre 0 et 650 cm^{-1} , b) entre 650 et 4000 cm^{-1} (les flèches présentent les modes (-OH) où il existe des variations entre les phases II et I).	79

IV.15	Variation en fonction de la température des modes de vibrations (-OH) observés : a) à 177 cm^{-1} , b) à 302 cm^{-1} , c) à 1110 cm^{-1} et d) à 3129 cm^{-1}	80
IV.16	Variation de la position de différents modes (-OH) en fonction de la température a) à 168 cm^{-1} et 177 cm^{-1} , b) à 302 cm^{-1} , c) à 1097 cm^{-1} et 1104 cm^{-1} et d) à 3133 cm^{-1} et 3231 cm^{-1}	81
IV.17	Variation de la position du mode -OH à 168 cm^{-1} en fonction de la température (■) et ligne en rouge est l'ajustement en utilisant l'équation IV.6.	82
IV.18	$\Gamma(T)$: Ajustement de la variation de largeur à mi-hauteur en fonction de la température réalisé au moyen de l'équation (IV.10).	84
V.1	Structure des molécules a) 1,3-diméthyladamantane $\text{C}_{12}\text{H}_{20}$, b) 1,3-dibromoadamantane $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br}_2$ et c) 1,3-adamantanediol $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$	88
V.2	Thermogramme (DSC) pour les transitions endothermiques du 1,3-diméthyladamantane à pression normale.	89
V.3	Quelques exemples de courbes d'analyse thermique différentielle relatives à la transition (II-I) et à la fusion (I-L) pour un ensemble de valeurs de pressions. La courbe DSC à pression normale (ligne rouge) est incluse.	89
V.4	a) Diagramme de phase pression-température du 1,3-diméthyladamantane obtenu à partir des mesures ATD : transition solide-solide (●) et fusion (■) en fonction de la pression (ce travail). b) Évolution de la variation d'enthalpie ΔH pour la transition II-I (●) la fusion (■) et en fonction de la pression (ce travail). Les symboles vides(○, □) sont des valeurs obtenues à partir de la réf Arntz and Schneider [1980].	90
V.5	Superposition des spectres de diffraction X pour la phase monoclinique II du 1,3-diméthyladamantane à 120 K de groupe d'espace $\text{P}2_1/\text{c}$: expérimental (cercles rouges), calculé après affinement Rietveld (ligne noire), différence entre les deux (ligne bleue) et les positions des réflexions de Bragg (tiret verticaux). L'insertion correspond aux données entre 30° et 60° (amplifiées par un facteur 10).	91
V.6	Structure de la phase II ($\text{P}2_1/\text{c}$, $Z=4$) du 1,3-diméthyladamantane à 120 K a) Projection perpendiculaire à l'axe c, b) Projection perpendiculaire à l'axe b.	93
V.7	Superposition des spectres de diffraction X : expérimental (cercles rouges), calculé après affinement Pawley (ligne noire), différence entre les deux (ligne bleue) et les positions des réflexions de Bragg (tiret verticaux) pour la phase hexagonale I de groupe d'espace $\text{P}6_3/\text{mmc}$ à 230 K.	94
V.8	Variation des paramètres de maille du 1,3-diméthyladamantane en fonction de la température. Phase II ($\text{P}2_1/\text{c}$) : a) a(●) et b(■); b) c(▲) et β (★). Phase I ($\text{P}6_3/\text{mmc}$) : c) a, b(■) et c(●); (□, ○ phase métastable).	95

V.9	Volume molaire pour les phases monoclinique (II), hexagonale (I) et liquide (L) du 1,3-diméthyladamantane en fonction de la température. Phase stable II, carrés pleins (■), phase stable I, cercles pleins (●). Phase métastable I, cercles vides (○). Mesures de densitométrie dans la phase liquide phase, triangles vides (△), triangle plein (▲) correspond à la densité du liquide selon la réf Varushchenko <i>et al.</i> [2001], la valeur de la densité à T=293 K, D=0,9016 g/cm ³	96
V.10	Thermogramme (DSC) pour la transition endothermique (solide-liquide) du 1,3-dibromo-adamantane.	98
V.11	Analyse thermique à haute pression du 1,3-dibromoadamantane, a) Quelques courbes d'analyse thermique différentielle pour la fusion (I-L) en fonction de la pression. b) Diagramme Pression-Température de la transition endothermique (solide-liquide).	98
V.12	Superposition des spectres de diffraction X dans la phase orthorhombique I de 1,3-dibromo-adamantane à 294K (Pnma, Z= 4) : expérimental (cercles rouges), calculé après affinement Rietveld (ligne noire), différence entre les deux (ligne bleue) et les positions des réflexions de Bragg (tiret verticaux). L'insertion correspond aux données entre 40° et 80° (amplifiées par un facteur 10).	100
V.13	Structure de la phase (I) (Pnma, Z= 4) du 1,3-dibromoadamantane à température ambiante a) Dans le plan (a,b) et b) Dans le plan (a,c).	100
V.14	Évolution des paramètres et du volume de maille en fonction de la température dans la phase (I) du 1,3-dibromoadamantane. Les lignes correspondent aux ajustements polynomiaux.	101
V.15	Thermogramme (DSC) pour la transition endothermique (solide-solide) et pour la fusion du 1,3-adamantediol.	102
V.16	Superposition des spectres de diffraction X pour la phase hexagonale II de 1,3-adamantediol à 294 K de groupe d'espace P6 ₃ /mcm : expérimental (cercles rouges), calculé après affinement Rietveld (ligne noire), différence entre les deux (ligne bleue) et les positions des réflexions de Bragg (tiret verticaux) L'insertion correspond aux données entre 40° et 80° (amplifiées par un facteur 10).	103
V.17	Structure de la phase II (P6 ₃ /mcm, Z=6) à température ambiante du 1,3-adamantediol a) dans le plan (a,b) et b) perpendiculairement à b.	104
V.18	Évolution des paramètres et du volume de la maille en fonction de la température dans la phase (II) du 1,3-adamantediol. Les lignes correspondent aux ajustements polynomiaux.	105

Liste des tableaux

II.1	La provenance et pureté des échantillons étudiés.	20
III.1	Résultats relatifs à la résolution des structures des deux phases basses températures III et II (phase intermédiaire) et de la phase haute température cubique FCC I du 1-F-adamantane.	50
IV.1	Paramètres thermodynamiques de la fusion (I-L) pour quelques dérivés de l'adamantane.	65
IV.2	Angles de liaison hydrogène (O-H...O) et distances (O...O) pour les deux phases I (à 275K) et II (à 90K) du 1-adamantaneméthanol.	67
IV.3	Paramètres des mailles en fonction de la température du 1-adamantaneméthanol : phase II monoclinique (groupe d'espace $P2_1/n$, $Z = 12$) et phase I orthorhombique ($Pnmm$, $Z = 12$).	69
IV.4	Coefficients des équations polynomiales $p = p_0 + p_1T + p_2 T^2 + p_3T^3$ (T en K, p en Å et en degrés pour paramètre β) auxquelles les paramètres de maille des phases monoclinique (II) et orthorhombique (I) ont été ajustés en fonction de la température ; R est le facteur de fiabilité.	72
IV.5	Fréquences calculées et expérimentales, intensités Raman et attribution des modes de vibration du 1-adamantaneméthanol.	77
V.1	Grandeurs thermodynamiques pour les 1,3-diméthyladamantane, 1,3-dibromoadamantane et 1,3-adamantanediol. Températures de transitions (T), variations d'enthalpies (ΔH), variations d'entropies (ΔS) et pente (dT/dp) exp déterminées à partir des mesures d'analysez thermiques. Variations du volume ($\Delta\nu^{XR}$) déterminées à partir des mesures de diffraction des rayons X sur poudre. Variations du volume ($\Delta\nu^{HP}$) dérivées de l'application de l'équation de Clausius-Clapeyron (dT/dp) ^{CC} à la pression normale. a ref Clark <i>et al.</i> [1977], b ref Huang <i>et al.</i> [1991], c ref Varushchenko <i>et al.</i> [2005], d ref Schneider <i>et al.</i> [1964]	106
V.2	Données cristallographiques pour les phases (II) du 1,3-diméthyladamantane, (I) du 1,3-dibromoadamantane et (II) du 1,3-adamantanediol à partir des analyses de diffraction des rayons X sur poudre.	107

Introduction générale

Cette thèse a été effectuée en cotutelle entre l'université de Bordeaux au sein du Laboratoire Ondes et Matière d'Aquitaine (LOMA) dans l'équipe de recherche "Photonique et Matériaux", thématique "Polymorphisme et Matériaux Mixtes" sous la direction de Dr. Denise Mondieig et l'université de Sfax au sein du Laboratoire des Matériaux Céramiques Composites et Polymères (LaMaCoP) à la Faculté des Sciences de Sfax sous la direction de Pr. Ali Kallel.

Le cadre de cette thèse est international puisqu'il s'appuie sur des compétences impliquant trois universités, France (LOMA), Tunisie (LaMaCoP) et Espagne (Groupe de Caractérisation des Matériaux). Mon sujet de thèse concerne l'étude du polymorphisme, de la dynamique et des transitions de phases dans des dérivés de l'adamantane.

Ces dérivés de l'adamantane constituent des éléments diamantoïdes les plus simples (des matériaux qui peuvent être constitués à partir des assemblages d'unités d'adamantanes). Les propriétés électriques des diamantoïdes sont différentes de celles des autres nanocristaux semi-conducteurs. Dans le silicium et le germanium, par exemple, le minimum de bande de conduction augmente lorsque la taille de la molécule diminue. Par contre avec les diamantoïdes, la bande de conduction reste constante, parce que les atomes d'hydrogènes sont présents. Cette propriété les rend idéaux pour de nombreuses applications en nanotechnologies. Heller [2008]

De plus, les diamantoïdes sont rigides et disponibles sous différentes formes et tailles, ils peuvent être utiles dans des applications biologiques. Un dérivé de l'adamantane appelé aminoadamantane, par exemple, est utilisé dans les médicaments destinés à lutter contre les virus et réduire les effets des maladies d'Alzheimer et de Parkinson. Heller [2008]

D'autres recherches ont montré que les molécules d'adamantane, sont des candidats potentiels en tant que blocs de constructions moléculaires pour le domaine des nanostructures et de l'auto-assemblage. Les cristaux formés par ces molécules, présentent des propriétés mécaniques favorables, ce qui les rend très stables. Garcia *et al.* [2010]

Les dérivés de l'adamantane sont des molécules formées par 4 cycles rigidement liés. Ces composés peuvent présenter une ou plusieurs transitions de phases (solide-solide). La symétrie globulaire des molécules conduit à l'existence de phases cristallines dites plastiques dans lesquelles les molécules possèdent un fort désordre dynamique orientationnel. En abaissant la température (ou en augmentant la pression), les cristaux plastiques subissent une transition de phase vers une phase de plus basse symétrie caractérisée par une dynamique moléculaire restreinte.

Parce qu'aucun modèle théorique parfait n'a été encore proposé à ce jour pour décrire les phénomènes de transitions vitreuses, les études expérimentales dans des systèmes simples doivent permettre l'extraction de certaines caractéristiques fondamentales importantes pour appréhender les phénomènes de relaxation.

Les dérivés de l'adamantane permettent de disposer d'une grande variété de matériaux. En effet, le remplacement d'un ou plusieurs atomes hydrogène dans la molécule de l'adamantane par un ou plusieurs substituants modifie la symétrie de la molécule, sa polarité, les interactions intermoléculaires et les effets stériques dans les phases solides.

Dans ce travail, nous avons considéré des dérivés mono-substitués de l'adamantane en position 1 et di-substitués en position 1,3 et nous avons étudié le polymorphisme de ces matériaux et les mécanismes des transitions de phases solide-solide (entre phases ordonnées ou désordonnées et entre phases stables ou métastables) en combinant des techniques expérimentales complémentaires. La caractérisation thermodynamique avec l'analyse enthalpique différentielle à pression normale et haute pression a permis d'établir les diagrammes pression-température. La diffraction des rayons X sur poudre et monocristal en fonction de la température a été utilisée pour identifier la nature des phases présentes (solide, plastique) et déterminer leurs paramètres structuraux et leur évolution en fonction de la température. La résolution des structures cristallines combinée à la modélisation moléculaire a permis l'analyse des interactions intra et intermoléculaires mises en jeu. L'étude vibrationnelle a été entamée à l'aide des mesures de spectroscopie Raman. Les phénomènes de relaxation structurale et de relaxation intramoléculaire ont été analysés par spectroscopie diélectrique.

Pour résumer, les dérivés de l'adamantane présentent un polymorphisme très riche qui a stimulé un grand nombre de recherches expérimentales et théoriques visant à comprendre la dynamique des phases désordonnées orientationnelles à haute température. Par contre, très peu de travaux ont été développés sur les phases basse température. L'objectif principal de cette thèse est l'étude de ces phases basse température. Le présent manuscrit est structuré en cinq chapitres comme suit :

Un premier chapitre I sera destiné à rappeler brièvement quelques notions élémentaires sur les transitions de phases structurales et citer par la suite certains travaux de recherche développés sur des dérivés de l'adamantane.

Dans le chapitre II, nous présenterons les différents matériaux auxquels nous nous sommes intéressés durant ce travail de thèse et nous décrirons succinctement les méthodes ainsi que les techniques expérimentales utilisées afin de mener à bien cette étude.

Les chapitres suivants seront dédiés aux résultats obtenus :

Le chapitre III a été consacré à l'étude du polymorphisme et de la dynamique réorientation dans les deux phases basse température du 1-F-adamantane (1-fluoroadamantane, $C_{10}H_{15}F$). Plusieurs techniques expérimentales (DSC, DRX, mesures de seconde harmonique) ont permis de mettre en évidence l'existence d'une nouvelle transition de phase. Les mesures diélectriques ont permis d'étudier la dynamique moléculaire dans les phases basse températures.

Le chapitre IV concerne l'étude du polymorphisme du 1-CH₂OH-adamantane (1-adamantaneméthanol, C₁₁H₁₈O), ainsi que le mécanisme de la transition de phase (solide-solide). La caractérisation de ce composé a été faite au moyen d'une combinaison de techniques expérimentales complémentaires, analyse thermique à pression normale et haute pression, diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristal et spectroscopie Raman. Les structures des différentes phases ont été déterminées.

Le chapitre V a été destiné à l'étude thermique et structurale de trois dérivés de l'adamantane avec double substitution dans la position 1 et 3. L'étude des trois disubstitués (1,3-diméthyladamantane, C₁₂H₂₀), (1,3-dibromoadamante, C₁₀H₁₄Br₂) et (1,3-adamantanediol, C₁₀H₁₆O₂) a été réalisée au moyen d'analyses thermique à pression normale et à haute pression (jusqu'à 600 MPa) et de diffraction des rayons X sur poudre. Enfin dans la conclusion générale, nous avons présenter l'ensemble des principaux résultats de notre travail.

Chapitre I

Bilan bibliographique sur les principaux thèmes de notre étude

Sommaire

I.1	Polymorphisme	6
I.2	Transition de phase et paramètre d'ordre	6
I.3	Désordre dynamique et cristal plastique	8
I.4	L'adamantane et ses dérivés	9
I.4.1	L'adamantane	9
I.4.2	Dérivés de l'adamantane	10

Dans ce chapitre, nous présentons brièvement quelques notions élémentaires sur les transitions de phases structurales, nous citons par la suite certains travaux de recherche développés sur des dérivés de l'adamantane.

I.1 Polymorphisme

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à étudier le polymorphisme de dérivés de l'adaman-tane. Pour commencer, nous allons introduire d'une façon globale le concept du polymorphisme.

La notion du polymorphisme a été introduite pour la première fois par Martin Heinrich Klaproth en 1788, il a montré que le carbonate de calcium (CaCO_3) cristallise sous trois formes différentes, la vaterite de maille hexagonale, la calcite de maille rhomboédrique et l'aragonite de maille orthorhombique. BAUER [2004]

Dans le contexte de la cristallographie, la première utilisation de la définition du polymorphisme est développée par E. Mitscherlich en 1821. Il a reconnu des structures cristallines différentes du même composé, dans un certain nombre de sels de phosphate. MITSCHERLICH [1821]

Le polymorphisme cristallin peut être défini comme l'aptitude d'une molécule à cristalliser selon différents mailles cristallines. Il fait l'objet d'un grand intérêt et suscite de nombreuses recherches car il joue un rôle capital dans de nombreuses applications industrielles et commerciales (sidérurgie, pharmaceutique, agroalimentaire, chimique...). Il révèle principalement l'influence de la structure cristalline des solides sur la variation de leurs propriétés. Comme M. Bavin l'a noté en 1989, un nouveau polymorphe est un nouveau matériau, la caractérisation et le contrôle du comportement polymorphique constituent une partie intégrante de son développement et de sa commercialisation. BAVIN [1989]

Par exemple, dans le domaine de l'industrie pharmaceutique, le polymorphisme concerne la majorité des molécules. Les différences de propriétés physico-chimiques engendrées par les différences de structures peuvent avoir des conséquences dramatiques en termes de biodisponibilité, stabilité, etc...

C'est pourquoi l'industrie pharmaceutique porte un intérêt croissant sur la compréhension de la formation des structures polymorphes, qui pour une température et une pression données, ne sont pas les plus stables. De telles structures peuvent éventuellement subir, par la suite, une transformation vers la phase la plus stable. GIRON [2001]

Malgré les efforts déployés sur cette thématique, la compréhension des facteurs physiques et chimiques qui déterminent la formation d'un polymorphe, et des mécanismes de transition de phase entre deux formes polymorphes voisines reste parfois sans réponse.

I.2 Transition de phase et paramètre d'ordre

Les phénomènes de polymorphisme d'un matériau et de transition de phases sont liés entre eux. Dans ce paragraphe, nous abordons la définition de la transition de phase structurale et du paramètre d'ordre qui peut souvent la décrire.

Une transition de phase structurale se produit suite à une variation de la température ou de la pression provoquant ainsi le changement de la structure cristalline d'un solide. D'un point de vue thermodynamique, il existe essentiellement deux types de transition de phases, la transition du premier ordre et la transition du second ordre.

Rappelons brièvement les caractéristiques de ces deux types de transition :

Transition du premier ordre :

- Existence d'une chaleur latente
- Coexistence des deux phases au point de transition
- Passage discontinu d'une phase à l'autre
- Phénomène d'hystérésis
- Pas de relation de symétrie nécessaire entre les deux phases

Transition du second ordre :

- Absence de chaleur latente
- Pas de coexistence des deux phases au point de transition
- Continuité dans le passage d'une phase à l'autre
- Pas de phénomène d'hystérésis
- Relation de groupe à sous groupes entre les deux phases

La plupart des transitions de phases structurales peuvent être décrites, dans le cadre d'une théorie phénoménologique de type Landau par un paramètre d'ordre (η). LANDAU and LIFSHITZ [1980]

Cette grandeur mesurable, qui apparaît en dessous de la température de transition T_c , détermine le changement de la symétrie de la phase mère (phase haute température (HT)) à la phase basse température (BT). Au cours de la transition, certains éléments de symétrie de la phase HT peuvent disparaître afin de générer le groupe d'espace de la phase BT. La figure I.1 illustre le comportement du paramètre d'ordre en fonction de la température, les figures I.1-a et I.1-b correspondent, respectivement à des transitions du premier ordre et second ordre.

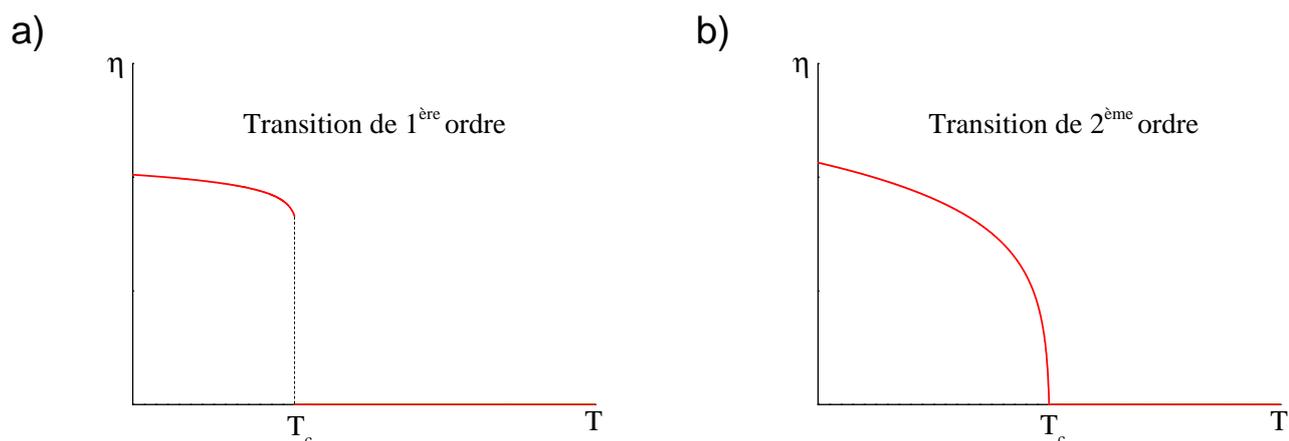


FIGURE I.1 – Paramètre d'ordre η en fonction de la température T : a) Transition du premier ordre, b) Transition du second ordre.

I.3 Désordre dynamique et cristal plastique

Une partie de cette thèse a été consacrée à étudier le désordre et la dynamique moléculaire dans les dérivés de l'adamantane. Ces derniers sont qualifiés pour certains d'entre eux, d'être des cristaux plastiques désordonnés. Notons que pour ces systèmes, le centre de masse des molécules forme un réseau cristallin régulier, mais les molécules sont désordonnées dynamiquement par rapport à leurs degrés de liberté d'orientation (figure I.2).

Dans un cristal plastique, en le chauffant à partir de l'état cristallin, on observe une transition vers une phase plastique, plus désordonnée. Ce n'est pas le changement de symétrie qui caractérise la phase plastique, mais plutôt le changement de mobilité des molécules. Cette phase se maintient jusqu'à la fusion du matériau avec une entropie de fusion particulièrement faible. En effet, on aura affaire à un cristal plastique lorsque dans un cristal moléculaire, seul l'ordre de position reste, tandis que l'orientation des molécules devient désordonnée.

Les composés donnant lieu à des cristaux plastiques ont généralement une structure moléculaire assez simple et sont souvent "sphérique ou globulaires", offrant peu d'empêchement stérique pour les processus de réorientation menant ainsi à une haute plasticité.

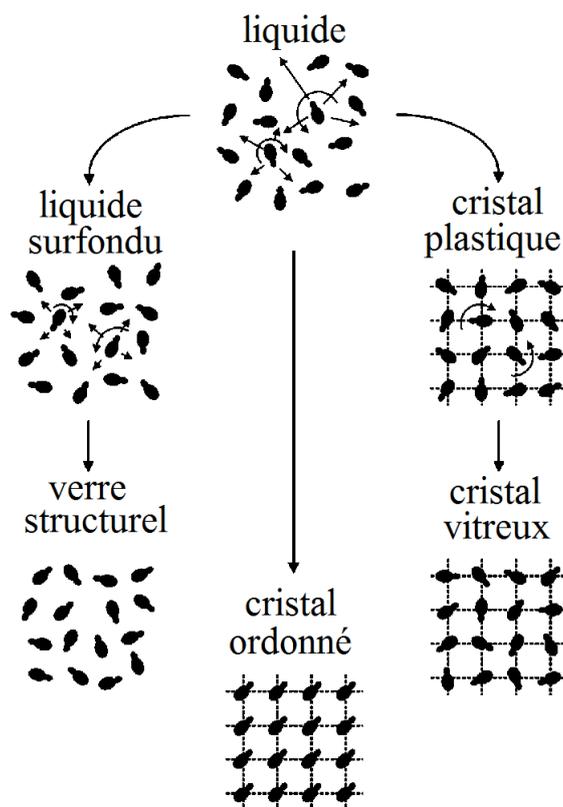


FIGURE I.2 – Représentation schématisée des transitions possibles d'un liquide de molécules dipolaires en un verre structuré, un cristal ordonné ou un cristal vitreux. Brand *et al.* [2002]

En raison de la forme ou de l'encombrement sphérique des molécules, la liberté de rotation existe déjà à l'état cristallin. Ce n'est qu'au point de fusion qu'est brisée la cohésion du cristal.

Ces dernières années, les cristaux plastiques, découverts par J. Timmermans [1938] en 1938, ont suscité un intérêt considérable. Leslie-Pelecky and Birge [1994]; Brand *et al.* [1997]; Kuchta *et al.* [1998]; Benkhof *et al.* [1998]; Jiménez-Ruiz *et al.* [1999]; Brand *et al.* [1999]; Benkhof *et al.* [2000]; Böhmer *et al.* [2001]

Les cristaux plastiques sont simples à traiter dans les approches théoriques et de simulation de la transition vitreuse, et par conséquent, ces matériaux sont souvent considérés comme des systèmes modèles pour les formateurs de verre structuraux. En effet, la dynamique de relaxation orientationnelle des cristaux plastiques ressemble beaucoup à la dynamique de relaxation des formateurs de verre classiques. Winsor [1974]; Parsonage and Staveley [1978]; Sherwood [1979]

I.4 L'adamantane et ses dérivés

Après avoir abordé brièvement les notions de polymorphisme, les transitions de phases et les cristaux plastiques, nous présentons maintenant les résultats des travaux réalisés sur les dérivés de l'adamantane pour mettre en évidence par la suite les objectifs de cette thèse.

I.4.1 L'adamantane

L'adamantane, est une molécule rigide avec une symétrie moléculaire T_d , de formule chimique $C_{10}H_{16}$, arrangé en une seule cage de carbones de type diamant entourée de 16 atomes d'hydrogènes. Elle contient deux types d'atomes de carbones : quatre C_1 et six C_2 parmi les dix atomes de carbones. Un C_1 est lié à trois C_2 et un atome d'hydrogène H, alors que le C_2 est lié à deux C_1 et deux H (voir figure I.3).

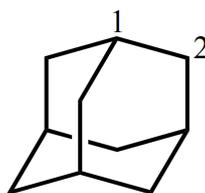


FIGURE I.3 – Structure de la molécule de l'adamantane $C_{10}H_{16}$.

En 1945, la première étude structurale par rayons X de l'adamantane à température ambiante, a permis d'identifier une structure cubique à faces centrées de paramètre $a = 9,54 \text{ \AA}$, $Z=4$ molécules par maille et de groupe d'espace $F\bar{4}3m$. GIACOMELLO and ILLUMINATI [1945]

Ensuite, des mesures thermiques ont montré l'existence d'une transition de phase à $T_c = 208,64 \text{ K}$. Cette transition est accompagnée par une variation importante de l'entropie ($\Delta S = 3,87 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) qui donne le caractère "plastique" à l'adamantane. CHANG and WESTRUM [1960]

Après l'identification de la transition de phase, une nouvelle recherche structurale a conduit à la détermination de la structure de la phase basse température à 163 K, la maille décrite est quadratique de groupe d'espace $P\bar{4}2_1c$ avec $Z=2$ et des paramètres de maille $a=6,60 \text{ \AA}$ et $c=8,81 \text{ \AA}$. Cette étude confirme aussi le réseau cubique à faces centrées de la phase haute température avec $Z=4$ et $a=9,45 \text{ \AA}$ déjà publiée mais en lui attribuant un nouveau groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ correspondant à une structure désordonnée, les molécules pouvant occuper deux orientations distinctes. Amoureux *et al.* [1980]

Dans la figure I.4, nous montrons le polymorphisme de l'adamantane en fonction de la température décrit par J. P. Amoureux et al. en 1987. Amoureux and Foulon [1987]

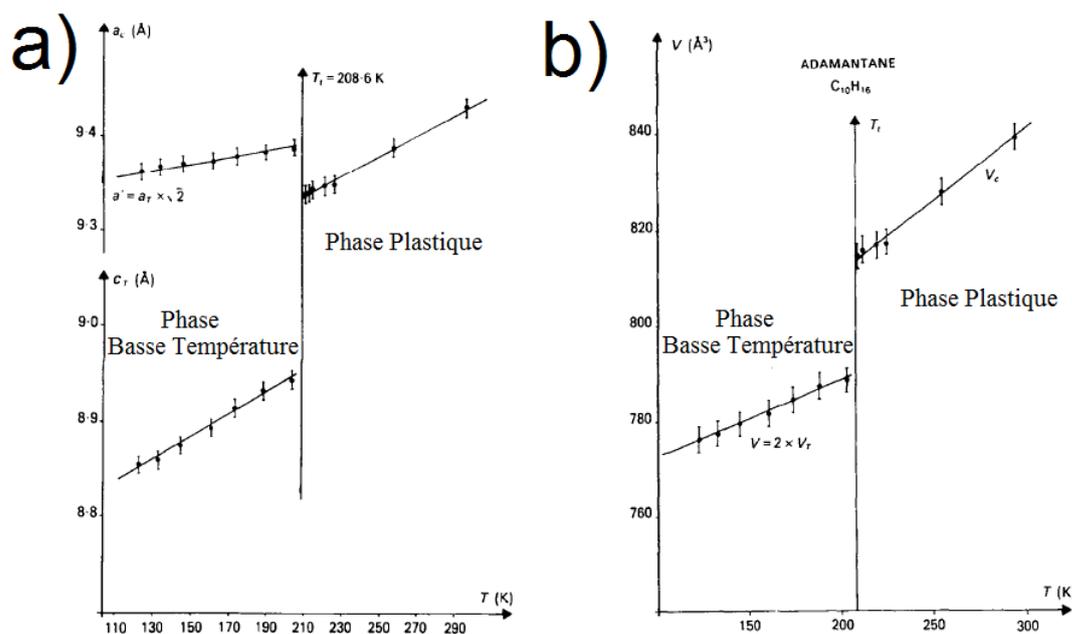


FIGURE I.4 – Polymorphisme de l'adamantane : a) Evolution des paramètres de mailles et b) Evolution du volume en fonction de la température. Amoureux and Foulon [1987]

D'autres expériences ont été effectuées pour comprendre le comportement dynamique moléculaire dans la phase plastique de l'adamantane, une étude RMN a montré l'existence d'un désordre moléculaire dans la phase cristalline à température ambiante qui confirme bien la valeur importante de la variation de l'entropie de la transition solide-solide ($\Delta S = 3,87 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).

De plus, des mesures par diffusion neutronique ont montré que la molécule effectue des sauts de réorientation (fréquence voisine de $0,8 \cdot 10^{11} \text{ Hz}$) qui sont responsables du désordre dynamique.

I.4.2 Dérivés de l'adamantane

L'intérêt des chercheurs s'est orienté progressivement de l'adamantane vers ses dérivés. Dans la suite, nous allons résumer les informations acquises sur les dérivés de l'adamantane en dehors de notre travail.

Les molécules organiques de forme pseudo-sphérique présentent souvent des transitions à l'état solide à partir d'une structure cristalline ordonnée vers une phase orientationnellement désordonnée (OD). L'adamantane, est un de ces matériaux bien connus. La simple substitution sur l'adamantane d'un atome d'hydrogène dans la position 1-, 2- ou de deux atomes d'hydrogènes dans les positions 1,3- par un atome ou deux fait passer la symétrie moléculaire T_d vers une symétrie C_{3v} dans les dérivés 1-X-adamantane et C_{2v} dans les dérivés 2-X-adamantane. L'influence de la symétrie moléculaire joue un rôle important sur le polymorphisme de ces dérivés.

La synthèse de la plupart des dérivés de l'adamantane a été mise au point par des chimistes depuis très longtemps (près de 60 ans). von R. Schleyer and Nicholas [1961]

Les propriétés physiques et chimiques de ces composés commencent à être étudiées depuis une cinquantaine d'année. Au début, des études calorimétriques ont montré que ces composés possèdent tous une ou deux transitions de phase de type (solide-solide) (voir figure I.5). Clark *et al.* [1977]

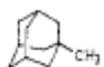
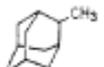
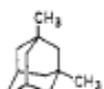
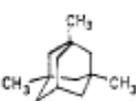
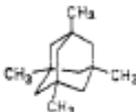
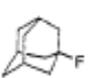
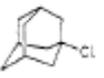
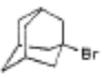
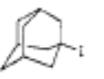
molecule	transition	T/K	$\Delta H/kJ\ mol^{-1}$	$\Delta S/JK^{-1}\ mol^{-1}$
	(I) fusion	392.0	3.71 ± 0.12	9.46
	T_2	211.5	1.47 ± 0.16	6.95
	T_2	169.5	1.91 ± 0.05	11.27
	(II) fusion	414.0*	—	—
	T_1	176.0	3.65 ± 0.14	20.74
	(III) fusion	245.0	0.92 ± 0.01	3.76
	T_1	221.0	7.36 ± 0.36	33.31
	(IV) fusion	253.6	1.73 ± 0.03	6.82
	T_1	228.2	6.30 ± 0.13	27.61
	(V) fusion	337.2	9.82 ± 0.15	29.12
	T_1	183.3	0.23 ± 0.01	1.25
	(VI) fusion	525*	—	—
	T_1	221.6	1.50 ± 0.04	6.77
	(VII) fusion	442.5	4.87 ± 0.06	11.01
	T_1	244.2	6.01 ± 0.10	24.61
	(VIII) fusion	396.5	3.83 ± 0.03	9.74
	T_1	310.5	6.93 ± 0.12	22.32
	T_2	279.0	0.88 ± 0.10	3.16
	(IX) fusion	347.0	10.22 ± 0.29	29.45
	T_1	211.0	2.14 ± 0.04	10.14

FIGURE I.5 – Les caractéristiques des transitions de phases (solide-solide) et fusion dans différents dérivés de l'adamantane. Clark *et al.* [1977]

I.4.2.a Dérivés 1-X-adamantane

Les atomes de carbone tertiaire de l'adamantane (C_1) dans la figure I.3 sont hautement réactifs, de sorte qu'un grand nombre de dérivés de types 1-X-adamantane ($X = F, Cl, Br, I, OH, COOH...$) peuvent être facilement obtenus. Ces dérivés présentent des symétries moléculaires identiques, C_{3v} ($3m$) où la molécule conserve un axe d'ordre trois.

Les 1-X-adamantane montrent un polymorphisme très riche qui a été largement étudié. Foulon *et al.* [1989]; Amoureux *et al.* [1980]; CATHIAUX *et al.* [1999]; Descamps [1982]; Amoureux and Bee [1980]; Affouard *et al.* [2002]; Decressain *et al.* [2005]

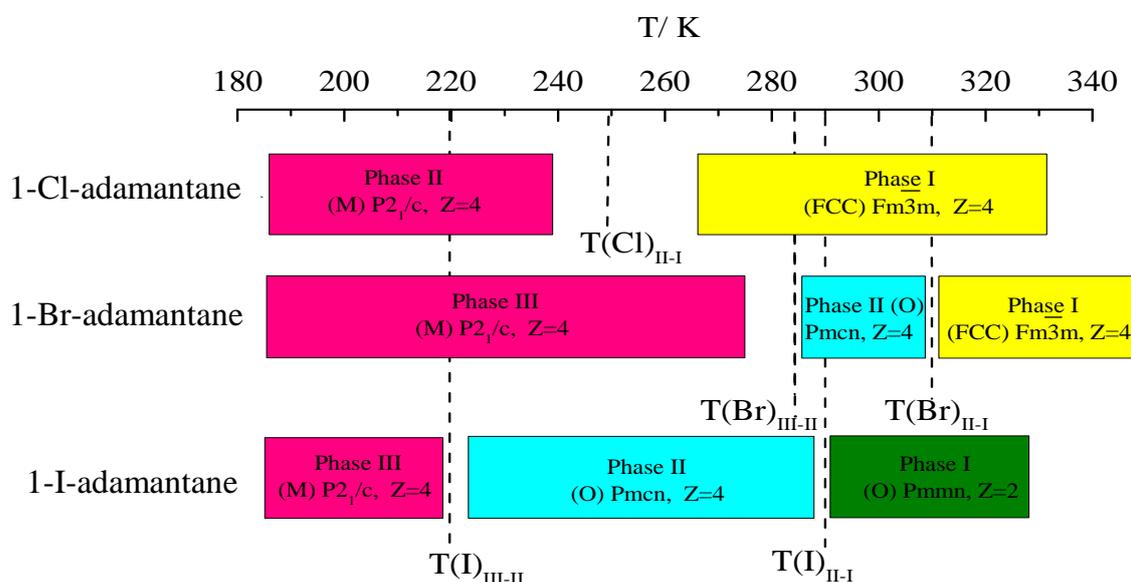


FIGURE I.6 – Polymorphisme des 1-X-adamantane ($X=Cl, Br, I$).

La caractérisation de ces dérivés a montré que le polymorphisme varie selon le substituant. La plupart de ces dérivés présentent une phase (OD) avant la fusion, comme exemple, 1-chloro-adamantane, 1-bromo-adamantane et 1-cyano-adamantane. Ces composés peuvent également avoir une ou plusieurs transitions solide-solide.

Dans le cas des 1-halogène-adamantanes, le 1-chloro- et le 1-bromo-adamantane présentent respectivement une et deux transitions de phases avec la présence d'une phase plastique à haute température (figure I.6). Le 1-bromo-adamantane possède 3 phases solides, la phase basse température III est monoclinique avec un groupe d'espace $P2_1/c$, $Z=4$, celle-ci transite en montée de température vers une phase II intermédiaire orthorhombique, de groupe d'espace $Pm\bar{c}n$, $Z=4$, à une température $T=295K$, et puis vers une phase I cubique, de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, $Z=4$, $T=325K$ et fond à $392K$.

En ce qui concerne le 1-chloro-adamantane, la phase monoclinique II à basse température (groupe d'espace $P2_1/c$) est isomorphe à la phase basse température III du 1-bromo-adamantane, se transforme en phase OD (groupe d'espace $Fm\bar{3}m$) à ~ 249 K et fond à 439 K. Barrio *et al.* [2017]

Dans le cas du 1-iodo-adamantane, celui-ci possède également une transition de phase (solide-solide) à $T = 220$ K de la phase III (monoclinique, $P2_1/c$, $Z=4$) à la phase II (orthorhombique, $Pmcm$, $Z=4$), cette dernière transite vers la phase I (orthorhombique, $Pmnm$, $Z=2$) à $T = 290$ K. Cependant, cette phase haute température I n'est pas plastique. Foulon and Gors [1988]

Le polymorphisme du 1-cyano-adamantane est différent de celui des dérivés halogènes. Lors d'un refroidissement de sa phase plastique, phase I, cette dernière peut subir une transition vers une phase II monoclinique ($C2/m$, $Z = 4$), si le refroidissement est lent. Si le refroidissement est rapide, la phase I, peut se transformer en un cristal vitreux. Lors du chauffage, cette phase vitreuse (I_g) peut être recuite et former une phase métastable, phase I', qui va ensuite subir une transition irréversible vers la phase II. Foulon *et al.* [1983]

D'autres expériences (mesures diélectriques, RMN à large bande...) ont été menées afin d'étudier le comportement dynamique moléculaire dans quelques dérivés 1-X-adamantane. Amoureux [1980]

- Dans le cas du 1-fluoroadamantane, l'étude de la relaxation diélectrique a montré que la fréquence de réorientation des dipôles entre les axes d'ordre 3 du cristal est de l'ordre de 10 GHz à la température ambiante. La fréquence de ces réorientations est donc suffisante pour que les mouvements de la molécule soient considérés comme endosphériques en R.M.N à large bande.
- Concernant le 1-iodo-adamantane, il a été montré que la molécule effectue une rotation uniaxiale d'ordre 3 et 6 autour de son axe dipolaire, ce qui correspond, respectivement, à 1 et 2 positions d'équilibre distinctes.
- Pour le 1-adamantanol, des mouvements uniaxiaux autour de l'axe C-O ont été observés en R.M.N à large bande, ils correspondent à des rotations de 120° , celles-ci sont indiscernables lors de la résolution de la structure, qui mène le dipôle O-H à occuper trois positions d'équilibre possible.

I.4.2.b Dérivés 2-X-adamantane

Les atomes de carbone secondaires de l'adamantane (C_2 dans la figure I.3) sont beaucoup moins réactifs, par conséquent, la substitution pour obtenir des dérivés 2-X-adamantane avec une symétrie moléculaire (C_{2v} , $mm2$) est moins simple à réaliser.

Ces composés montrent aussi un polymorphisme très riche, qui change avec le substituant, et qui a été largement caractérisé. Harvey *et al.* [1986]; Bazyleva *et al.* [2006]; Negrier *et al.* [2014a]; Paroli *et al.* [1988]; Hara *et al.* [1980]; Charapennikau *et al.* [2003]

Le polymorphisme de certains 2-halogène-adamantane est montré dans la figure I.7, le 2-Cl-adamantane présente à basse température une phase IV triclinique ordonnée ($P\bar{1}$, $Z=4$) qui se transforme en une phase III monoclinique, elle aussi ordonnée ($C2/c$, $Z=8$) à $224,4 \pm 1,0$ K. Puis, apparaît, sur une gamme de températures très étroite (quelques degrés), une phase II (OD) hexagonale ($P6_3/mcm$, $Z=6$) qui se transforme finalement en une phase I (OD) cubique ($Fm\bar{3}m$, $Z=4$) qui fond vers 468 K.

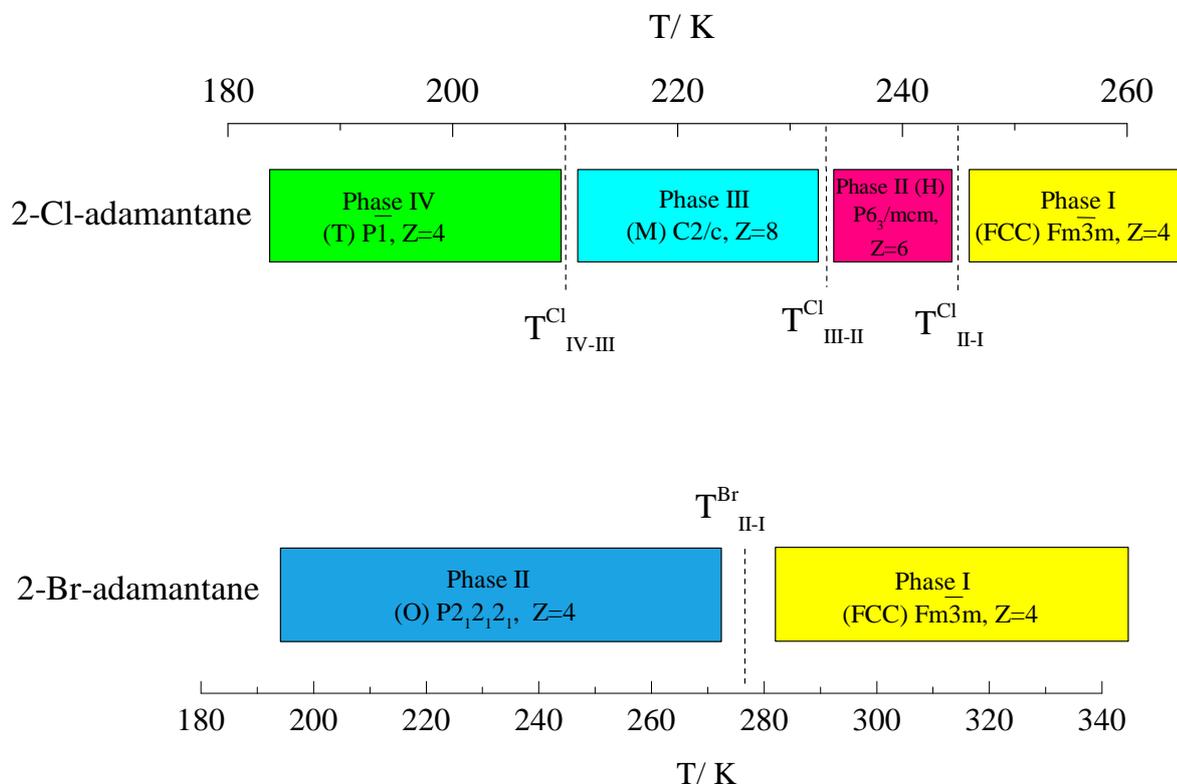


FIGURE I.7 – Polymorphisme des 2-X-adamantane (X= Cl, Br).

Le 2-Br-adamantane présente une phase II orthorhombique à basse température (groupe d'espace $P2_12_12_1$, $Z = 4$) et une phase plastique I à haute température ($Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) de $277,9 \pm 1,0$ K jusqu'à la fusion à $413,4 \pm 1,0$ K. Negrier *et al.* [2014b]

Il apparaît donc que le changement de substituant modifie le polymorphisme dans les 2-X-adamantane, de plus, l'arrangement moléculaire pour toutes les phases ordonnées montre que les interactions intermoléculaires dans (2-Cl-adamantane) sont beaucoup moins faibles que celles de (2-Br-adamantane).

Maintenant, nous allons nous intéresser à une étude complète du polymorphisme et de la dynamique du 2-adamantanone, qui a été menée au moyen de la spectroscopie diélectrique et examinée sous les contraintes imposées par le groupe d'espace de la structure cristalline déterminée par la diffraction des rayons X sur poudre.

Le polymorphisme du 2-adamantanone a été étudié de 90 K jusqu'à la fusion du matériau. A la température ambiante, le 2-adamantanone présente une phase I (OD) ($Fm\bar{3}m$) qui fond à 520K. A basse température, deux phases ont été identifiées, l'une stable et l'autre métastable. La phase stable est orthorhombique

($Cmc2_1$, $Z=4$), avec des paramètres de maille $a = 6,8884(18) \text{ \AA}$, $b = 10,830(3) \text{ \AA}$, $c = 10,658(3) \text{ \AA}$ et $V/Z = 198,8(1) \text{ \AA}^3$. La phase métastable est monoclinique ($P2_1/c$, $Z=4$) avec des paramètres de maille $a = 6,5920(17) \text{ \AA}$, $b = 11,118(3) \text{ \AA}$, $c = 12,589(3) \text{ \AA}$, $\beta = 118,869(11)^\circ$, et $V/Z = 202,0(1) \text{ \AA}^3$. Ces deux phases ne sont pas orientationnellement désordonnées, cependant l'analyse de la structure monoclinique montre l'existence d'un désordre statistique concernant l'occupation du site de l'atome d'oxygène sur trois sites différents (avec des occupations fractionnelles de 25%, 25%, et 50%) (voir figure I.8). Romanini *et al.* [2012]

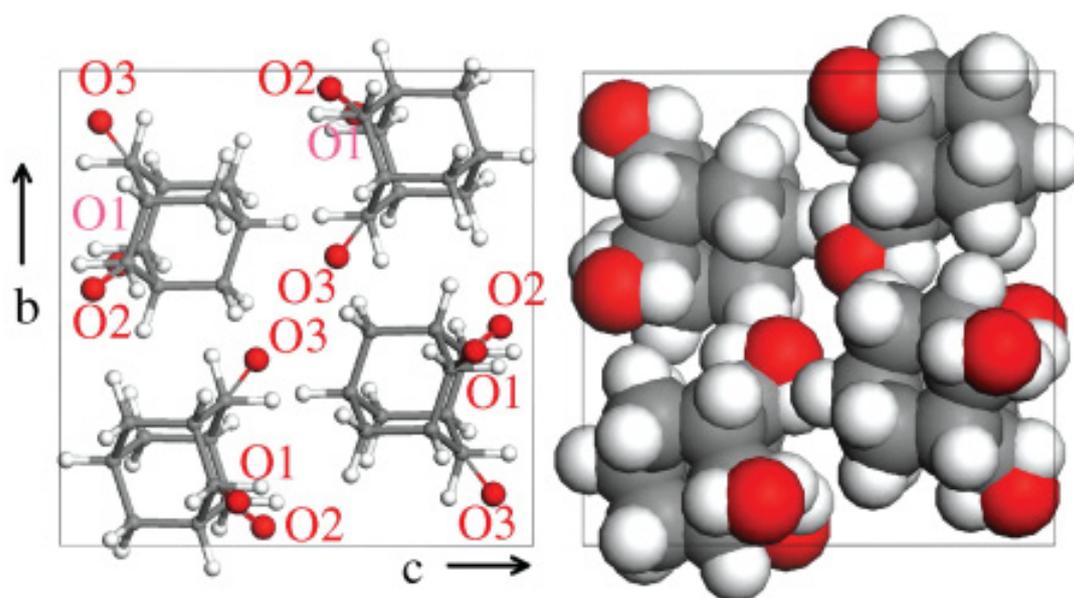


FIGURE I.8 – Structure de la phase basse température monoclinique dans le plan perpendiculaire à a , le désordre statistique concernant l'occupation du site de l'atome d'oxygène sur trois sites différents est présenté avec des taux d'occupations fractionnelles de 0,25(O1), 0,25(O2) et 0,50(O3). Romanini *et al.* [2012]

Un tel désordre statistique donne lieu à des rotations moléculaires à grand angle qui entraînent intrinsèquement des fluctuations moyennes du dipôle moléculaire, ce qui contribue à la susceptibilité diélectrique. Le spectre diélectrique pour la phase à basse température a montré une caractéristique universelle des matériaux vitreux, c'est-à-dire la coexistence des deux processus de relaxation α et β (voir figure I.9).

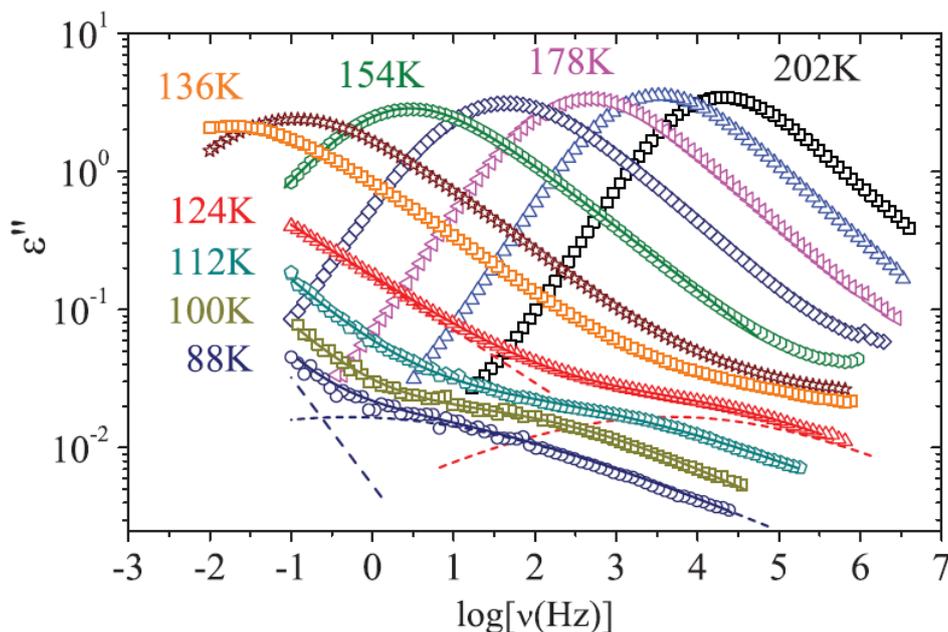


FIGURE I.9 – Les spectres de perte diélectrique de la phase basse température du 2-adamantanone pour plusieurs températures. Les lignes solides sont des exemples des ajustements utilisant les fonctions Havriliak-Negami et Cole-Cole respectivement, pour les processus de relaxation α et β . Romanini *et al.* [2012]

Les dérivés de l'adamantane, sont des solides moléculaires dont on a montré qu'ils présentent de nombreuses propriétés physiques intéressantes. Leur riche polymorphisme a stimulé déjà un grand nombre d'études expérimentales et théoriques visant à comprendre la dynamique dans les phases haute température orientationnellement désordonnées. Ils devront donc logiquement faire l'objet de nouvelles recherches, permettant d'investiguer davantage dans les phases à basse température.

I.4.2.c Dérivés 1,3-di-X-adamantane

Peu de travaux ont été développés sur les adamantanes disubstitués. Dans notre travail, nous allons présenter l'étude du polymorphisme de trois composés doublement substitués : 1,3-diméthyladamantane, 1,3-dibromoadamantane et 1,3-adamantanediol.

Notons que les 1,3-dicarbonyl-adamantanes sont particulièrement intéressants pour la synthèse de composés biologiques actifs ou de polymères chimiquement stables parmi d'autres composés chimiques d'intérêt industriel, Zhang *et al.* [2010]; Chen *et al.* [1995] malgré le fait que la matière première de départ est habituellement l'acide 1,3-adamantane-carboxylique avec une disponibilité limitée. Pour éviter un tel inconvénient, les procédés ont été améliorés en utilisant du 1,3-diméthyladamantane. Akhrem *et al.* [2012]

Pour ce dernier, sa transition de phase ordre-désordre a été étudiée par spectroscopie IR et Raman, et par des mesures de temps de relaxation spin-réseau du proton, en fonction de la température. Les séparations entre les modes de vibration interne et le nombre des modes suggèrent que la structure de la phase ordonnée est orthorhombique ou monoclinique avec au moins deux molécules par maille.

La rotation des groupes méthyles autour de leurs axes trois est responsable de la relaxation dans la phase ordonnée, et le "tumbling" moléculaire se produit dans la phase désordonnée. Les barrières au mouvement moléculaire, déterminées à partir des temps de relaxation spin-réseau, sont de 14,3 et 15,8 kJ mol⁻¹, respectivement. Huang *et al.* [1991]

Chapitre II

Matériaux et techniques expérimentales

Sommaire

II.1 Présentation des matériaux étudiés	20
II.1.1 Matériaux et provenance	20
II.1.2 Purification par sublimation	20
II.2 Techniques expérimentales	22
II.2.1 Analyse Enthalpique Différentielle	22
II.2.2 Analyse thermique à haute pression	25
II.2.3 Diffraction des rayons X	27
II.2.4 Diffusion Raman	31
II.2.5 Mesures de génération de seconde harmonique (GSH)	31
II.2.6 Spectroscopie diélectrique	33

Dans ce chapitre, après une présentation des différents matériaux auxquels nous nous sommes intéressés durant ce travail de thèse, nous décrivons succinctement les techniques expérimentales utilisées pour les caractériser.

II.1 Présentation des matériaux étudiés

II.1.1 Matériaux et provenance

Nous nous sommes intéressés aux dérivés de l'adamantane suivants :

- les mono-substitués : 1-fluoroadamantane, 1-adamantaneméthanol.
- les di-substitués : 1,3-dimethyladamantane, 1,3-dibromoadamantane, 1,3-adamantanediol.

Tous ces composés proviennent du commerce. Ils se présentent sous forme de poudre plus ou moins fine ou liquide (cas du 1,3-dimethyladamantane) à température ambiante, et leur pureté est estimée supérieure ou égale à 99% par le fournisseur, pour la majorité d'entre eux. Le tableau II.1 présente la provenance et pureté des échantillons étudiés.

TABLE II.1 – La provenance et pureté des échantillons étudiés.

Composé	Molécule	Formule	Fournisseur	Pureté
1-fluoroadamantane		$C_{10}H_{15}F$	ABCR	99%
1-adamantaneméthanol		$C_{11}H_{18}O$	Sigma Aldrich	99%
1,3-dimethyladamantane		$C_{12}H_{20}$	Sigma Aldrich	≥99%
1,3-dibromoadamantane		$C_{10}H_{14}Br_2$	Sigma Aldrich	99%
1,3-adamantanediol		$C_{10}H_{16}O_2$	Sigma Aldrich	≥99%

II.1.2 Purification par sublimation

Bien que ces composés soient vendus avec une pureté donnée à 99%, nous avons estimé nécessaire de procéder dans le cas du 1-adamantaneméthanol à une purification par sublimation afin d'éliminer des impuretés résiduelles. Pour cela, le matériau sous forme de poudre est chauffé sous vide dans un appareil de sublimation (figure II.1). Sous cette pression réduite, le solide se sublime et se condense sous la forme de cristaux (du composé purifié) sur une surface refroidie (doigt froid), laissant derrière lui un résidu non évaporable d'impuretés. Lorsque le chauffage est arrêté et que le vide est éliminé, le composé purifié peut être prélevé sur la surface de refroidissement.

A titre d'illustration, nous montrons dans la figure II.2, la comparaison entre les thermogrammes du 1-adamantaneméthanol obtenus avec le produit brut (courbe noire) et le produit purifié (courbe bleue).

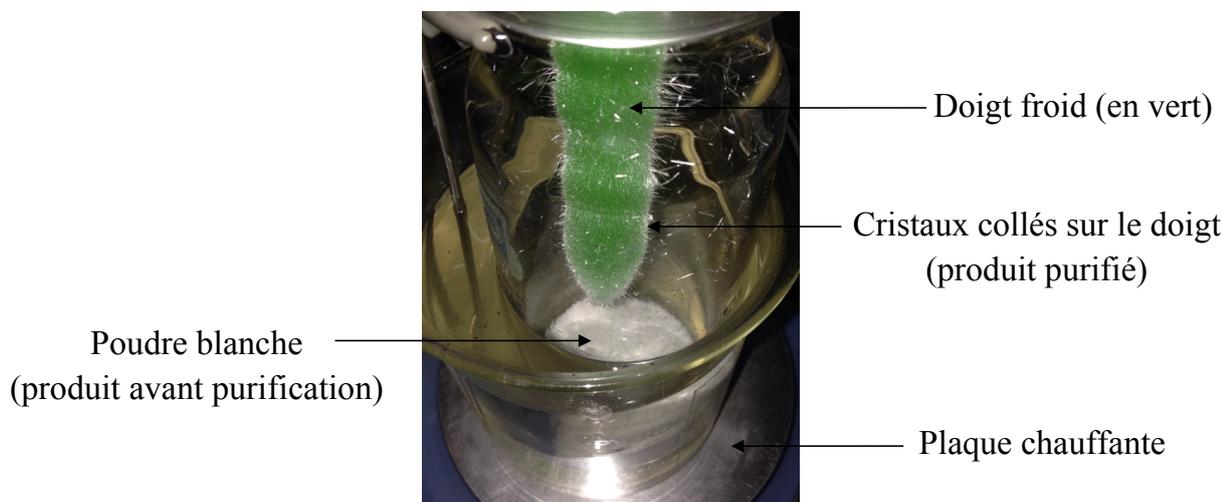


FIGURE II.1 – Image de l'appareil de purification par sublimation sous vide.

La figure II.2-a concerne la transition solide-solide qui intervient vers 272 K, la courbe noire relative au produit brut révèle la présence d'un petit pic correspondant à un eutectoïde vers 242 K lié à la présence d'impuretés. Ce pic disparaît dans le cas du composé purifié (courbe bleue). Quant aux thermogrammes de fusion (Figure II.2-b), le pic correspondant au produit purifié est bien plus étroit que celui obtenu avec le produit brut.

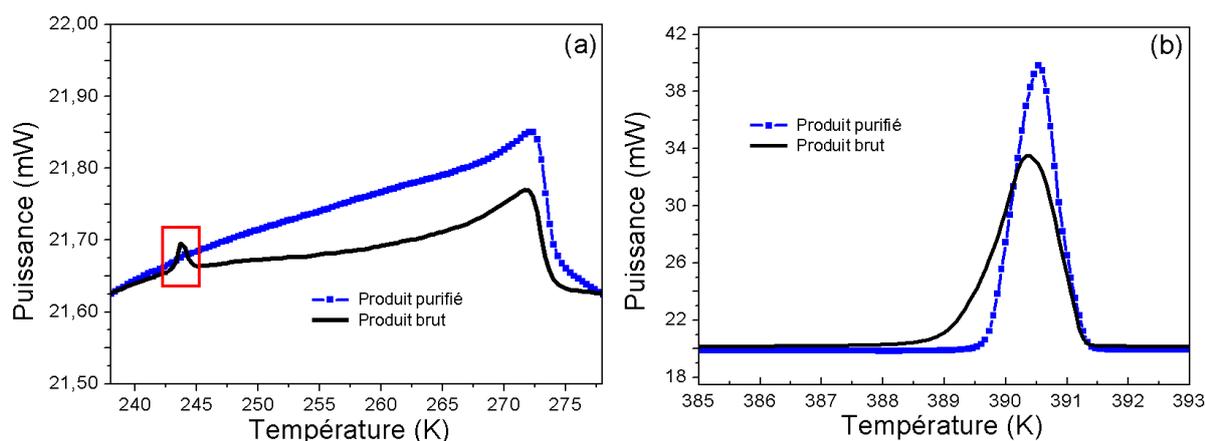


FIGURE II.2 – DSC pour les transitions endothermiques avant et après purification du 1-adamantaneméthanol a) (solide-solide), b) (solide-liquide).

II.2 Techniques expérimentales

Nous avons utilisé plusieurs techniques expérimentales visant à caractériser nos matériaux d'un point de vue thermique, structural, spectroscopique et diélectrique. Nous estimons important de rappeler brièvement le principe de chacune d'elles ainsi que le protocole d'analyse pris en compte.

II.2.1 Analyse Enthalpique Différentielle

L'analyse enthalpique différentielle permet d'étudier les transitions thermiques d'un matériau : fusion, cristallisation, transition solide-solide, transition vitreuse, etc...

La mesure consiste à déterminer la variation du flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsqu'il est soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée, par rapport à un échantillon référence. L'échantillon et la référence sont maintenus à la même température tout au long de l'expérience. Lorsque l'échantillon subit une transformation, la puissance d'entrée est ajustée de manière à maintenir l'échantillon et la référence à la même température. Un signal proportionnel à la différence de chaleur dH/dt fournie à l'échantillon et à la référence est enregistré. La puissance de compensation sera égale à la puissance calorifique dégagée ou absorbée lors de la transformation de l'échantillon.

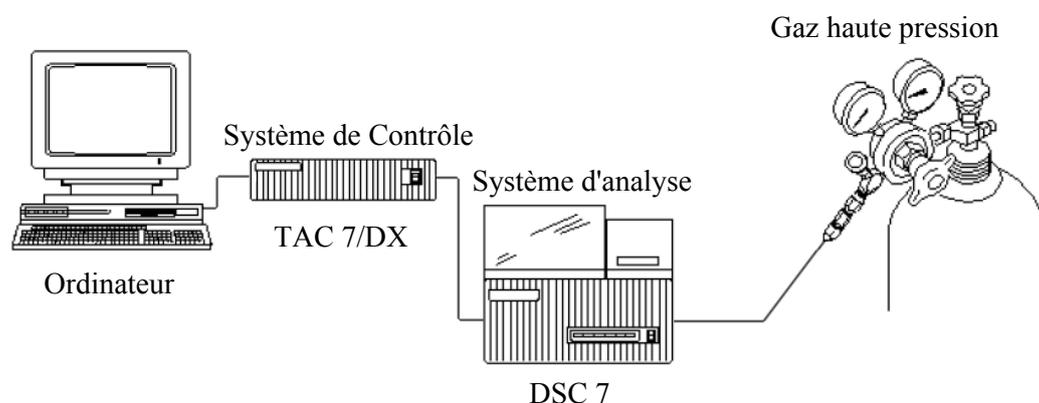


FIGURE II.3 – Schéma descriptif de l'Analyseur Enthalpique Différentiel Perkin-Elmer DSC-7.

Nous avons utilisé un analyseur DSC-7 (Perkin Elmer) basé sur le principe de compensation de puissance (figure II.3). Les analyses peuvent être effectuées sur une plage de température allant de 110K à 950K. Le schéma de principe de cet appareil est donné dans la figure II.4. La tête de mesure est composée de deux fours, l'un recevant la capsule contenant le produit à analyser et l'autre la référence. En effet, sous chaque four se trouve une résistance permettant de chauffer à une vitesse prédéterminée ainsi qu'un thermocouple.

Nos mesures thermiques ont essentiellement été effectuées avec le bloc froid (maintenu à 140K par transfert d'azote liquide). L'azote gazeux a été utilisé comme gaz vecteur. L'échantillon, ayant une masse comprise entre 4 et 40 mg, est placé dans une capsule (30 μL ou 50 μL) sertie en aluminium.

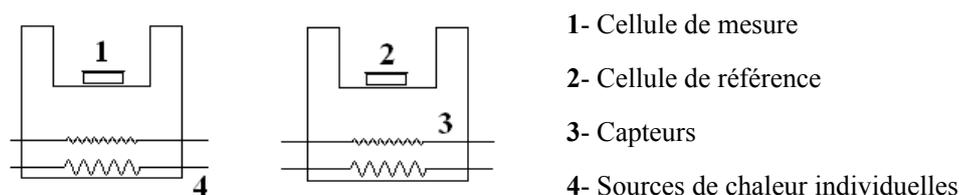


FIGURE II.4 – Schéma descriptif du principe de la DSC.

Ces capsules sont pesées avant et après chaque analyse afin de vérifier si une perte de produit a eu lieu. La première mesure est effectuée à une vitesse de chauffe de 10 K. min^{-1} , de manière à repérer les différentes transitions de phase. Ensuite, une vitesse de 2 K. min^{-1} est adoptée pour l'enregistrement final. L'étalonnage de l'appareil est contrôlé périodiquement en température et énergie à l'aide des produits de haute pureté (indium, eau distillée, naphthalène) dont les températures et enthalpies de transition de phase sont parfaitement connues.

Pour certaines analyses thermiques, nous avons eu recours à une DSC modulée qui présente différents avantages par rapport à la DSC classique. Elle permet la séparation des événements thermiques lorsque ceux-ci se superposent (mesure du C_p). Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un TA-Instruments Q100 avec une fonction de modulation et équipé d'un système intra-refroidissant permettant de travailler entre 183K et 823K. Nous avons adopté une vitesse de balayage de 1 K.min^{-1} avec une modulation de $\pm 0,5 \text{ K}$ toutes les 60s.

Dans le cas des matériaux à forte pression de vapeur (le cas de l'adamantane et certains de ses dérivés), l'échantillon est placé dans une capsule (Perkin-Elmer) en acier inoxydable de haute pression avec un joint en or.

II.2.1.a Détermination des températures et des énergies de transitions

Un signal DSC pour une transition (solide-solide) ou une transition (solide-liquide), est un signal qui s'étend sur un certain domaine de température. Or, théoriquement, on devrait obtenir un signal ayant l'apparence d'un pic de Dirac, étant donné que les transitions se font de manière isotherme pour un corps pur. Cette différence qui existe entre l'expérience et la théorie est liée à la nature dynamique de l'étude. Elle dépend de l'appareil utilisé, de la vitesse de chauffe, de la nature du produit analysé, de sa masse, ainsi que de la nature du gaz caloporteur.

Par convention, la température T_{onset} correspond à la température de changement de phases (Figure II.5). Elle se détermine en prenant l'intersection de la ligne de base avec la tangente de la plus forte pente "montante" du signal. Le calcul de la surface délimitée par la courbe $P=f(T)$ et la ligne de base donne l'enthalpie globale.

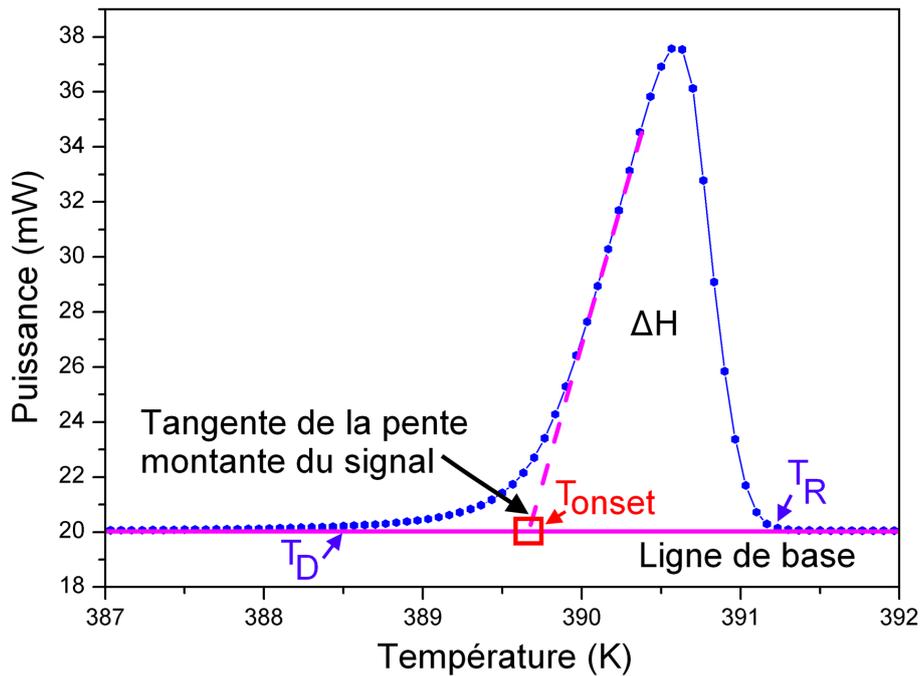


FIGURE II.5 – Exploitation d'un signal (DSC) endothermique.

II.2.1.b Incertitudes sur les températures et les énergies

Les moyennes sont résultantes d'un nombre $n \geq 6$ de mesures indépendantes effectuées dans les mêmes conditions expérimentales. L'erreur aléatoire est estimée à un taux de confiance de 95% selon la méthode statistique de "Student". La moyenne de la température avec incertitude :

$$T' = T \pm t_c \frac{\sigma}{\sqrt{n}} \quad (\text{II.1})$$

Où n est le nombre de mesures indépendantes, t_c est le coefficient de confiance de la distribution de "Student" à $[n-p]$ degré de liberté et σ l'écart type.

De plus, nous rajoutons une erreur systématique de 0,2 K, qui rend compte de la précision des étalonnages. L'incertitude donnée pour nos mesures est donc la somme de l'erreur aléatoire et de l'erreur systématique. Quant aux phénomènes très faiblement endothermiques observés pour certaines transitions (solide-solide), la détermination des températures est très difficile. Dans ce cas, la précision portera au moins sur le dernier chiffre significatif. Les incertitudes sur l'énergie sont obtenues de la même façon par la somme d'une erreur aléatoire avec un seuil de confiance de 95 % et une erreur systématique estimée à 1% de l'énergie considérée.

II.2.2 Analyse thermique à haute pression

Dans l'analyse thermique à haute pression (0-600MPa), l'échantillon et la référence sont chauffés ou refroidis dans les mêmes conditions mais à une pression déterminée. L'examen des thermogrammes nous permet d'étudier les transitions de phase dans une plage de pression-température et d'établir par conséquent un diagramme de phase $T = f(P)$.

Nos mesures ont été réalisées avec un dispositif conçu par nos collègues catalans de l'Universitat Politècnica de Catalunya (figure II.6). Plusieurs systèmes expérimentaux sont disponibles, deux permettent de travailler jusqu'à 300 MPa dans deux plages de température (293K- 500K) et (120K-373K). Un autre système permet de travailler jusqu'à 600MPa dans une gamme de températures comprise entre 200K et 373K. Le principe de fonctionnement de cette technique se résume comme suit : la pression est exercée sur l'échantillon par un liquide qui est introduit dans un réservoir (n°0) relié à la pompe (n°3) qui permet d'atteindre une pression maximale de 300 MPa. La pression est transmise au système calorimétrique dans lequel est placé l'échantillon à travers un système capillaire. Le manomètre à manganine (n°7) permet d'afficher la pression à laquelle est soumis l'échantillon. L'échantillon sous forme de poudre est confiné dans des capsules en étain afin de favoriser son contact avec le thermocouple. Dans un premier temps, des capsules d'étain doivent être fabriquées (figure II.7). Pour cela, l'étain est fondu dans une matrice et, après refroidissement, le moule est enlevé. Au fond de la capsule, un trou de 2 mm de profondeur est percé approximativement dans la capsule obtenue afin de placer les jonctions du thermocouple. Ensuite, l'échantillon à analyser est introduit en phase liquide pour éviter la présence d'air dans la capsule. Cette dernière sera fermée en scellant manuellement sa partie supérieure (figure II.7-a). L'échantillon et la capsule de référence sont mis en contact avec les thermocouples connectés en mode différentiel pour déterminer la différence de température entre l'échantillon et la référence. Une autre connexion différentielle entre le thermocouple de la référence et un autre thermocouple qui est émergé dans un thermostat classique rempli d'un mélange (eau+glaçon) permet de mesurer la température. Ces thermocouples sont chacun placés à l'intérieur d'un capillaire et situés aux extrémités d'un piston de Bridgman (figure II.7-b) couplé au bloc calorimétrique. Le piston Bridgman permet d'assurer l'étanchéité du fluide sous haute pression dans le bloc calorimétrique. La partie essentielle du piston Bridgman est l'anneau en Téflon pris en sandwich entre deux pièces métalliques, l'une mobile et l'autre fixe. Lorsque la pression est appliquée à l'échantillon et à la référence, les pistons Bridgman remontent, déformant ainsi l'anneau en Téflon pour empêcher la fuite d'huile. Deux blocs calorimétriques distincts ont été construits avec des matériaux différents, l'un pouvant fonctionner à des températures inférieures à la température ambiante jusqu'à 120K et, l'autre, à des températures supérieures à la température ambiante jusqu'à 400K. Le système de transmission de la pression est le même pour les deux blocs. Pour les mesures à basse température, l'analyseur est placé dans un bloc refroidi par circulation d'un liquide (huile) provenant d'un bain thermostaté. Pour les mesures à hautes températures, le bloc est entouré par une résistance chauffante.

La capsule contenant l'échantillon et la capsule de référence (vide) sont introduites dans le système ATD et assujetties à la pression sélectionnée. Le système est soumis à la procédure de chauffage ou de refroidis-

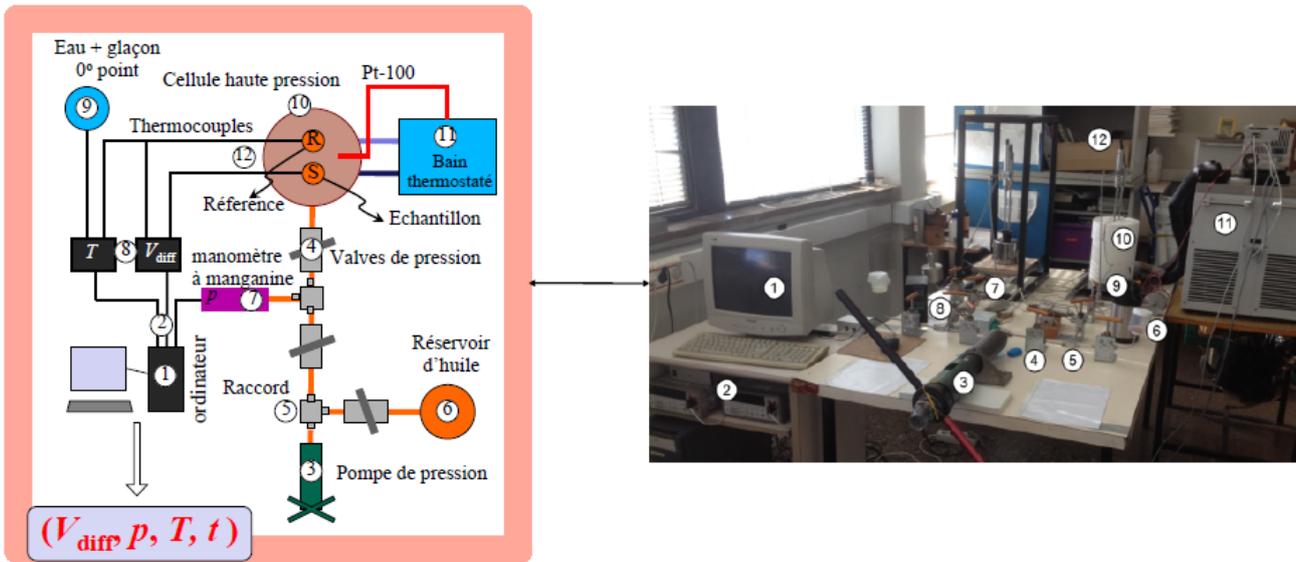


FIGURE II.6 – (ATD) Analyse thermique différentielle à haute pression.

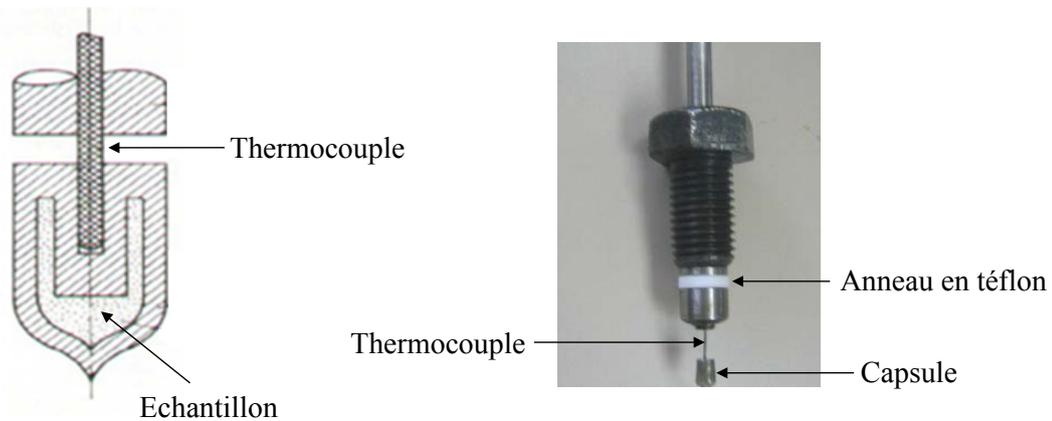


FIGURE II.7 – a) Schéma de la capsule haute pression en étain avec thermocouple connecté, b) Piston de Bridgman.

sement contrôlé. Des vitesses de chauffage de $2\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ ont été utilisées. Le temps d'échantillonnage, la pression, la température et le signal différentiel (différence de température entre échantillon et référence) sont enregistrés à l'aide d'un système informatique.

Une représentation du signal différentiel par rapport à la température de référence est montrée dans la Figure II.8-a. Les caractéristiques (températures et enthalpies) de transition sont déterminées à partir de ce signal, de manière similaire à celle décrite lors de l'exploitation des données pour un signal DSC (II.2.1.a).

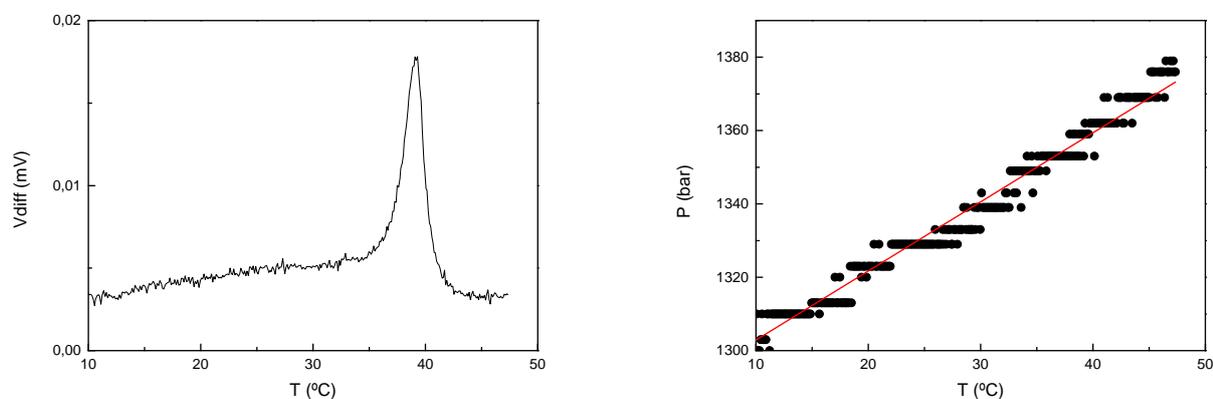


FIGURE II.8 – a) Signal différentiel d'une transition de phases en fonction de la température obtenu avec l'ATD. b) Évolution de la pression en fonction de la température pendant l'expérience.

D'autre part, lorsque la rampe de chauffage commence, la pression exercée par le liquide sur l'échantillon augmente avec la température, en raison de l'expansion du liquide lorsqu'il est chauffé.

Alors, la pression réelle de l'échantillon lorsque la transition se produit, à T_0 , doit être calculée à partir de l'évolution de la pression avec la température (voir figure II.8-b).

Exemple : pour une valeur $T_0 = 37^\circ\text{C}$ de la température de transition (figure II.8-a), on obtient une valeur de pression égale à 1353,73 bar en utilisant l'équation de la droite $P(T) = 1,8845 T + 1284$ (voir figure II.8-b). Par cette procédure, qui est réalisée pour différentes pressions (0-6000bar), on détermine l'évolution des températures de transition avec la pression, qui est l'information représentée dans le diagramme pression-température (PT).

II.2.3 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive, utilisée pour caractériser la structure cristalline d'un matériau. Elle permet d'identifier les phases cristallisées en se référant à des spectres de référence. Elle fournit des informations sur les paramètres de maille, la symétrie ainsi que sur la taille des cristallites.

Les diffractomètres à rayons X se composent en général de trois éléments : un tube à rayons X, un porte-échantillon et un détecteur de rayons X. Les rayons X sont générés par un tube cathodique.

L'interaction avec la matière donne un phénomène de diffraction lorsque la loi de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$) est satisfaite. Cette loi prévoit la relation entre l'angle de diffraction θ , la longueur d'onde λ et l'espacement de réseau d suivant une direction cristallographique particulière dans l'échantillon. Les rayons X diffractés sont alors détectés à différents angles pour obtenir un diagramme de diffraction angulaire.

Selon la nature des échantillons (poudre polycristalline ou monocristaux), deux appareils complémentaires ont été utilisés dans notre travail afin d'étudier les paramètres cristallographiques des composés concernés : un diffractomètre à compteur Inel et un diffractomètre Rigaku FR-X.

II.2.3.a Diffractomètre à compteur Inel

Les expériences de diffraction des rayons X sur des échantillons à l'état de poudre ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre à compteur courbe Inel (CPS120) (voir figure II.9). Le détecteur a été utilisé dans la géométrie Debye-Scherrer (mode de transmission), permettant l'enregistrement simultané du profil sur une plage 2θ comprise entre 4° et 120° avec un pas angulaire égal à $0,029^\circ$ (2θ). Le rayonnement utilisé est la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre monochromatique ($\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$), sélectionnée par un monochromateur à quartz incurvé à focalisation asymétrique. Le générateur de puissance est généralement réglé sous une tension de 40 kV et un courant de 25 mA. Un étalonnage externe est appliqué pour convertir les 4096 canaux mesurés en 2θ -degrés, en utilisant un diagramme de diffraction de la phase cubique du $Na_2Ca_2Al_2F_4$ mélangé avec du behenate d'argent. La poudre est introduite à l'intérieur d'un tube de Lindemann de (0,3 ; 0,5 ; 0,7 ; 1) mm de diamètre selon le matériau. Ce tube capillaire est collé sur un support en téflon. Il est placé sur une tête goniométrique qui permet d'orienter le capillaire dans le faisceau de rayons X de façon à ce qu'il tourne sur lui-même pour diminuer les orientations préférentielles. Le contrôle de la température est assuré à l'aide d'un système de refroidissement (600 series Cryostream Cooler from Oxford Cryosystems) qui fonctionne entre 90K et 375K avec une précision en température de $\pm 0,1K$. Les mesures sont effectuées par paliers isothermes. Après chaque changement de température, un temps de maintien de 5 minutes est respecté afin d'assurer une bonne homogénéisation de la température sur tout l'échantillon. En général, des acquisitions de 1 à 2 heures sont suffisantes pour obtenir des spectres de diffraction exploitables. Toutefois, pour la détermination des structures, des acquisitions d'une durée de 8 heures ont été effectuées afin d'obtenir un bon compromis entre les intensités des pics de diffraction, la diminution du bruit de fond et l'apparition d'artefacts dans celui-ci dus à un trop long temps de comptage.

Pour le traitement des données, nous avons commencé dans un premier temps par déterminer, pour chaque réflexion, les indices (h,k,l) correspondants à une famille de plan réticulaire. En réalisant un pointage manuel des positions angulaires, nous lançons l'indexation automatique (X-CELL) Neumann [2003] des raies. Des solutions de paramètres de maille associés à un groupe d'espace, sont alors proposées. Ces solutions sont classées par ordre décroissant de figure de mérite. Si la solution, ayant la plus forte figure de mérite, ne permet pas d'obtenir un bon affinement global, nous examinons les autres jusqu'à trouver une solution convenable c.à.d. avec un volume de maille correct, un nombre de molécules par maille (Z) satisfaisant et une densité conforme.

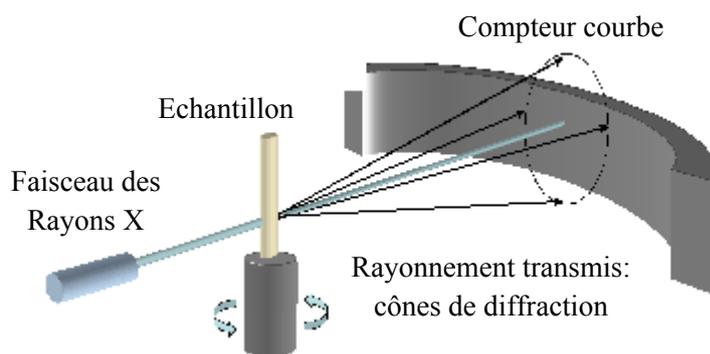


FIGURE II.9 – Schéma descriptif du diffractomètre à compteur courbe Inel CPS 120.

La méthode d'affinement utilisée est celle de Pawley Pawley [1981] qui consiste à maximiser l'accord entre les spectres calculé et mesuré en tenant compte des positions des réflexions de Bragg. Le profil des raies considéré est de type Pseudo Voigt (PV : moyenne pondérée des fonctions lorentzienne L et gaussienne G) :

$$PV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (\text{II.2})$$

Où le paramètre η indique la proportion de la lorentzienne par rapport à la gaussienne.

La largeur des pics est modélisée par la relation de Caglioti et al. Caglioti *et al.* [1958], qui permet de décrire l'élargissement des pics, liée à l'instrumentation (divergence du faisceau, largeur des fentes) :

$$H = \sqrt{U \cdot \tan^2 \theta + V \cdot \tan \theta + W} \quad (\text{II.3})$$

Les coefficients U, V et W sont des paramètres affinés à partir du spectre expérimental. Les deux paramètres d'asymétrie des pics (H/L, S/L), TORAYA and MARUMO [1981] ainsi que le décalage du zéro du diffractogramme sont également corrigés pendant l'affinement.

Plusieurs structures cristallines ont été résolues à partir des diffractogrammes enregistrés sur poudre. Pour ce faire, il faut déterminer la position de chaque atome dans la maille. Ces positions sont directement liées à l'intensité des pics de diffraction. Il est donc important d'avoir un spectre expérimental de bonne qualité, avec un minimum d'orientations préférentielles et un bon rapport signal/bruit. Pour cela, nous avons réalisé des mesures de longue durée (minimum 8h). La molécule étudiée est dans un premier temps dessinée en 3D avec des distances et angles atomiques arbitraires. La géométrie de cette molécule est ensuite optimisée par minimisation d'énergie, en utilisant le champ de force de type Dreiding ou Compass grâce au module Forcite de Materials Studio Studio [2002]. La molécule est ainsi définie en tant que bloc rigide ; elle ne peut plus subir de modification géométrique ultérieurement sauf intervention manuelle de notre part. Elle est insérée dans la maille préalablement déterminée, et ses homologues, définis par les éléments de symétrie du groupe d'espace, sont positionnés automatiquement.

La détermination de la structure est faite à l'aide du module Powder Solve du logiciel Materials Studio qui applique une méthode Monte-Carlo du type "Recuit Simulé". Nous cherchons ici la position des molécules, les torsions et les paramètres d'orientations préférentielles. La solution de la structure trouvée est affinée en utilisant la méthode Rietveld. Rietveld [1969] L'affinement Rietveld consiste à maximiser l'accord entre les spectres calculé et mesuré comme dans l'affinement Pawley, mais cette fois-ci, en tenant compte des intensités des réflexions de Bragg. Dans cet affinement, les paramètres recherchés avec Powder Solve sont rajoutés à ceux de l'affinement Pawley avec en plus un terme d'agitation thermique isotropique global. Cette procédure a été effectuée à l'aide du module « Powder Refinement » du logiciel Materials Studio. La qualité de l'affinement est mesurée par les facteurs d'accord R_{wp} et R_p :

$$R_{wp}(\%) = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum_i w_i \cdot (y_{obsi} - y_{calci})^2}{\sum_i w_i \cdot (y_{obsi})^2}} \quad (\text{II.4})$$

$$R_p(\%) = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum_i |y_{obsi} - y_{calci}|}{\sum_i y_{obsi}}} \quad (\text{II.5})$$

y_{obsi} et y_{calci} étant respectivement les intensités observées et calculées au pas angulaire i , et w_i , le poids attribué à l'intensité au pas angulaire i .

II.2.3.b Diffractomètre Rigaku FR-X

Les mesures cristallographiques sur monocristal ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Rigaku FR-X avec une anode tournante Cu-K α de rayonnements ($\lambda = 1,54187 \text{ \AA}$) et un détecteur Dectris Pilatus 200K. Il est à noter que les informations collectées sur monocristal sont plus riches que celles apportées par la diffraction X sur poudre. La détermination de la maille et le traitement des données ont été effectuées en utilisant le programme Crystal Clear. Rigaku [2013] Les structures ont été résolues par les méthodes directes et affinées à l'aide SHELX 97 série de programmes Sheldrick [2008] dans le système WinGX intégré. Farrugia [1999] La détermination d'une structure cristalline sur monocristal passe par le tracé de la figure de densité électronique du cristal puisque les rayons X interagissent avec les électrons. La résolution d'une structure à partir d'un monocristal est très similaire à celle rencontrée en diffraction sur poudre. Elle passe par un certain nombre d'étapes :

- Traitement des données informatisées,
- Recherche de la position des atomes,
- Affinement de la position des atomes trouvés avec une recherche des atomes qui manquent et qui sont à leur tour affinés,
- Minimisation des facteurs de fiabilité.

Toute résolution de structure suppose que l'on dispose d'un "bon" cristal.

II.2.4 Diffusion Raman

Au cours de notre travail, nous avons fait appel à la spectroscopie vibrationnelle (spectroscopie Raman) afin de compléter nos études sur les modifications de la dynamique cristalline lors des transitions de phases observées.

La diffusion Raman, au même titre que la spectroscopie Infrarouge, permet de déterminer les fréquences de vibration d'une molécule. Ces fréquences dépendent de la masse des atomes et des forces des liaisons interatomiques. Des informations essentielles sur la structure d'une molécule peuvent alors être déduites à partir d'un spectre vibrationnel.

Les mesures de Raman ont été réalisées à l'Institut des Molécules et des Matériaux du Mans (IMMN) avec la collaboration du Pr. Alain Bulou.

La mesure consiste à focaliser un faisceau de lumière monochromatique produit par une source laser (argon-Krypton ionisé Innova Spectrum, $\lambda_0 = 514,532$ nm) sur l'échantillon et à analyser la lumière diffusée en retro diffusion. L'énergie des photons incidents est nettement supérieure à celles des vibrations moléculaires et cristallines.

Le spectromètre utilisé est un T64000 (Horiba Jobin-Yvon). Plusieurs longueurs d'ondes excitatrices peuvent être utilisées (454 nm (violet), 647 nm (rouge)...). Le spectromètre est composé d'un spectrographe utilisant un réseau à 600 tr/mm ou à 1800 tr/mm (haute résolution spectrale), d'un détecteur CCD refroidi à 140K (par azote liquide) afin de réduire le bruit de fond. L'appareil permet de faire les analyses spectrales, soit en simple monochromateur en utilisant un filtre pour rejeter la radiation Rayleigh avant l'entrée du signal dans le spectrographe, soit en triple monochromateur en utilisant un monochromateur à deux réseaux pour sélectionner une bande spectrale sous la raie Rayleigh avant l'entrée du signal dans le spectrographe. La première configuration donne des signaux plus intenses mais ne permet pas d'analyser les gammes spectrales situées au dessous de 120 cm^{-1} . Avec la seconde configuration, il est possible d'obtenir des spectres à partir de quelques cm^{-1} de la radiation Rayleigh.

Les mesures ont été réalisées sous microscope, généralement avec un objectif ($\times 50$ LF) et un trou confocal pour augmenter la sélectivité spatiale. Pour les mesures en fonction de la température, nous avons utilisé une platine chauffante pour microscope (LINKAM TS 1500) capable d'atteindre 1000°C avec une régulation de température au $10^{\text{ème}}$ de degré. Pour les mesures à basse température, un autre porte échantillon permet de refroidir à l'aide d'une autre configuration avec de l'azote liquide.

L'analyse d'un spectre consiste à identifier et à attribuer toutes les fréquences de vibrations observées expérimentalement. Pour cela, nous avons procédé au début à un calcul ab-initio, réalisé à l'aide d'un programme « Gaussian » en se basant sur la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la base « LanL2DZ » afin de déterminer les fréquences des vibrations fondamentales pour les différentes entités.

II.2.5 Mesures de génération de seconde harmonique (GSH)

Lorsqu'une onde électromagnétique traverse un matériau, le champ électrique qui lui est associé modifie la position des charges des atomes ou molécules du milieu.

La polarisation de celui-ci dépendra ainsi du champ \vec{E} . La polarisation peut s'écrire comme un développement en puissances du champ électrique :

$$\vec{P} = \vec{P}_0 + \varepsilon_0[\chi^{(1)}\vec{E} + \chi^{(2)}\vec{E}\vec{E} + \chi^{(3)}\vec{E}\vec{E}\vec{E} + \dots] \quad (\text{II.6})$$

Les susceptibilités $\chi^{(n)}$ sont des tenseurs de rang $n+1$. \vec{P}_0 est la polarisation permanente du matériau. Le deuxième terme rend compte des propriétés linéaires du matériau se rapportant à l'indice de réfraction. A partir du troisième terme, et pour des champs suffisamment forts, des propriétés non linéaires apparaissent. Dans la suite, nous nous intéressons au premier terme non-linéaire dit de second ordre. La génération de seconde harmonique est donc un processus cohérent du deuxième ordre où un milieu éclairé par un faisceau laser intense de fréquence ω (onde incidente), en général impulsionnel, crée une harmonique de fréquence 2ω (onde diffusée) Boyd. [2003] sans phénomène d'absorption. Ce processus n'est possible que si le milieu est non centrosymétrique et possède une forte densité de charges.

Les mesures de génération de seconde harmonique nous ont permis de confirmer les observations déjà réalisées à l'aide des autres techniques mais surtout de détecter de nouvelles transitions de phases. Ces mesures de (GSH) ont été faites à l'université de Rouen avec la collaboration du groupe de recherche du Pr. Gérard Coquerel.

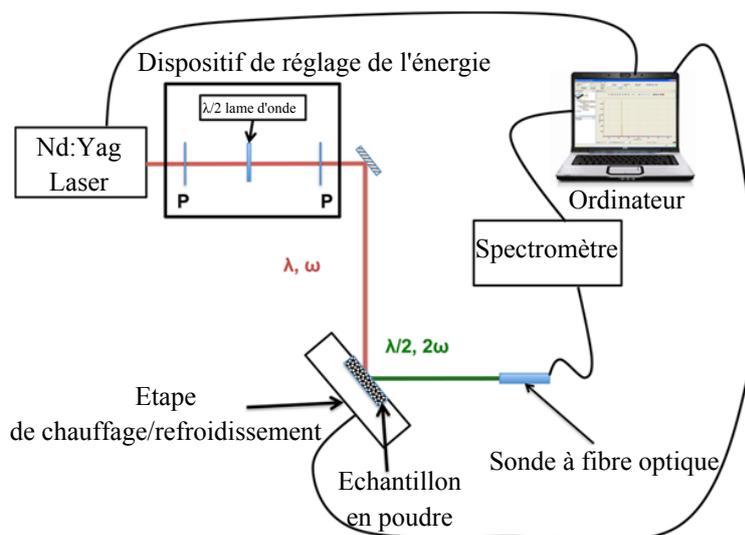


FIGURE II.10 – Configuration de la mesure de génération de seconde harmonique en fonction de la température. Clevers *et al.* [2013]

La figure II.10 montre le dispositif expérimental permettant de réaliser des mesures de seconde harmonique (GSH). Il est composé de :

- Un laser Nd : YAG Q-switched (Quantel) fonctionnant à $1,064 \mu\text{m}$ et produisant des impulsions de 5ns allant jusqu'à 360 mJ, avec un taux de répétition de 10 Hz.

- Un dispositif de réglage de l'énergie constitué de deux polariseurs (P) et d'une lame demi-onde ($\lambda/2$) permettant d'ajuster l'énergie incidente par impulsion entre 0 et ~ 200 mJ.
- Un filtre RG1000 placé après le dispositif d'ajustement d'énergie contribue à éliminer la lumière des lampes laser.

Les échantillons (environ 50mg) sont placés dans un creuset soumis à un programme de température (chauffage ou refroidissement) commandé par ordinateur (Linkam THMS- 600) et sont irradiés par le faisceau laser de 4 mm de diamètre. Les signaux générés par l'échantillon (lumière verte diffusée 532 nm) sont dirigés vers un spectromètre (Ocean Optics) par l'intermédiaire d'une fibre optique (500 μm de diamètre). Le nombre et la durée des analyses (GSH) ont été choisis pour assurer la meilleure stabilité du faisceau laser et la meilleure stabilité du composé sous l'irradiation laser.

Par conséquent, les points de la courbe (GSH) ont été enregistrés tous les 2K et chaque point correspond à la valeur moyenne du signal (GSH) enregistré sur 3s (la variation de température pendant l'enregistrement est de 0,05K). Les effets thermiques induits par le laser ont été négligés. Pour chaque enregistrement du signal en fonction de la température, les données ont été normalisées.

L'intensité (GSH) générée par un échantillon donné dépend de nombreux paramètres (nature moléculaire, qualité de l'ordre à longue distance, c'est-à-dire la cristallinité, les structures cristallines, la taille et l'orientation des cristaux).

Ainsi afin d'obtenir des résultats reproductibles, la zone de l'échantillon (40 mm²) irradiée par le laser est maintenue constante tout au long de l'expérience. L'incertitude du signal GSH a été estimée à 3% principalement à cause des fluctuations du laser.

II.2.6 Spectroscopie diélectrique

La spectroscopie diélectrique est une technique d'analyse puissante et non destructive. Elle est largement répandue dans différents secteurs de recherche afin d'étudier la dynamique des processus physiques via les relaxations observées. Le principe d'analyse consiste en la modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par un circuit électrique et de remonter ensuite aux propriétés physiques du matériau telles que la permittivité diélectrique, la fréquence de relaxation et la conductivité électrique.

II.2.6.a Description des appareils de mesures utilisés

Selon le domaine fréquentiel, nous avons eu recours lors de nos analyses aux systèmes suivants :

- entre 10^{-2} Hz et 10^7 Hz, avec un analyseur Alpha fourni par Novocontrol.
- entre 10^6 Hz à $1,8 \cdot 10^9$ Hz, avec un analyseur d'impédance (HP4291).

En utilisant ces deux configurations, l'échantillon est placé dans un condensateur et la quantité mesurée est l'impédance complexe $Z^*(\omega)$ de l'échantillon, à partir de laquelle la permittivité diélectrique complexe est obtenue comme :

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{1}{i\omega Z^*(\omega)C_0} \quad (\text{II.7})$$

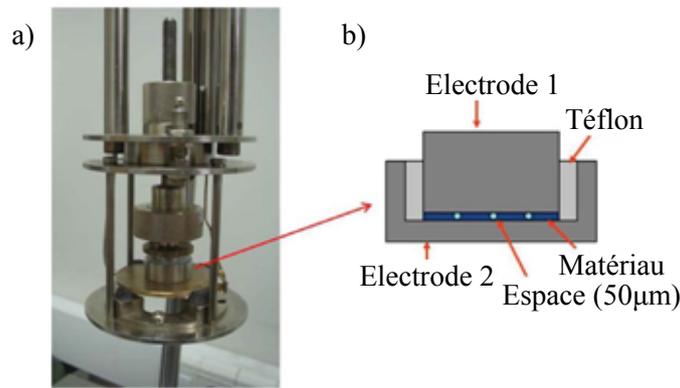


FIGURE II.11 – a) Image du support d'échantillon, b) Schéma du condensateur.

Où $C_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{d}$ est la capacitance sous vide du condensateur où l'échantillon sera placé et ω la pulsation de l'excitation.

Pour l'analyseur Alpha, nous avons utilisé un condensateur à plaques parallèles. Par exemple, à basse température, lorsque nous mesurons une faible détection de perte diélectrique, une petite distance entre les deux plaques et une grande surface de l'électrode du condensateur sont nécessaires. En utilisant des fibres de verre, il est possible de fixer la distance entre les plaques à 50 nm et 100 nm (figure II.11-b). Le condensateur est préparé en le pressant entre les deux plaques d'électrode à l'aide d'une presse hydraulique (120 kN). La distance entre les deux électrodes est déterminée par l'épaisseur de la pastille et donc par la quantité de matière qui est comprimée. Le condensateur est placé par la suite dans un porte-échantillon puis inséré à l'intérieur du cryostat.

Pour l'analyseur HP, les mesures sont effectuées en utilisant une technique de réflexion coaxiale. Le matériau étudié est placé dans un petit condensateur qui est monté à la fin d'une ligne coaxiale (voir figure II.12) reliée à l'analyseur d'impédance HP4291. L'onde électromagnétique se déplaçant le long de cette ligne est réfléchiée par l'échantillon, et, par des mesures de courant-tension, il est possible d'obtenir la partie réelle de la capacitance parallèle C'_P et de la partie réelle de la conductance G' qui sont liées respectivement à la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique complexe comme suit :

$$\varepsilon' = \frac{C'_P}{C_0} \quad (\text{II.8})$$

$$\varepsilon'' = \frac{G'}{C_0 2\pi\nu} \quad (\text{II.9})$$

Ici C_0 est la capacitance sous vide du condensateur avec S la surface de l'électrode séparée par une distance d , ε_0 est la permittivité du vide et ν est la fréquence.

Un schéma de la station expérimentale commune aux deux systèmes est représenté dans la figure II.13.

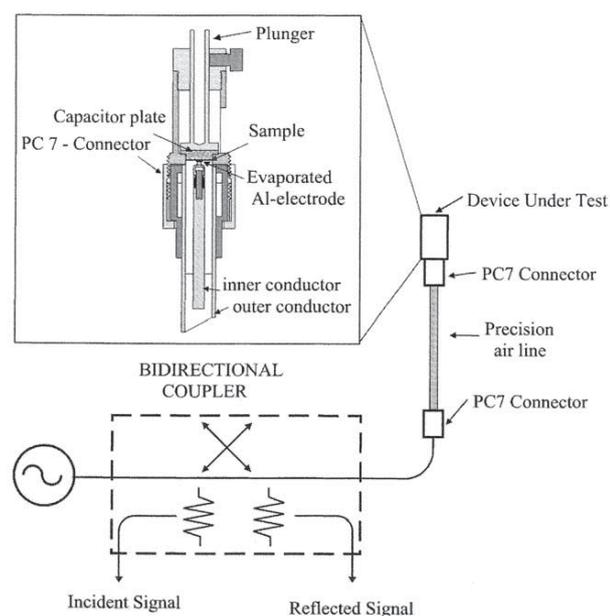


FIGURE II.12 – Schéma de la ligne coaxiale utilisée pour les mesures diélectriques à haute fréquence. Kremer and Schönhals [2003]

La station permet de contrôler les températures de l'échantillon au moyen d'un système de chauffage/refroidissement à azote gazeux nommé Novocontrol Quatro Cryosystem. Ce dernier est composé, d'un cryostat dans lequel est placée la cellule de l'échantillon, d'une unité de chauffage au gaz, d'une unité de vaporisation d'azote liquide et d'un dewar d'azote liquide avec un capteur de pression et un système de vide. La température de l'échantillon est mesurée en utilisant une résistance en platine (PT100) en contact thermique avec une des électrodes du condensateur. Le système peut fonctionner dans une plage de température entre 116 K et 773 K avec une précision de $\pm 0,01$ K.

Pour atteindre des températures plus basses, un autre cryostat et un autre type de condensateur sont utilisés. Ce cryostat est connecté à un compresseur d'hélium à cycle fermé et le condensateur (fait-maison) est placé directement sur la partie froide à l'intérieur du cryostat, ce qui permet d'atteindre une température de 16K. Un capteur à diode en silicium, placé à l'intérieur de la partie froide et en contact thermique avec le condensateur, est utilisé pour mesurer la température dans une plage de température allant de 16K et 320 K avec une précision de ± 12 mK.

II.2.6.b Analyse des mesures de spectroscopie diélectrique

La relaxation primaire (α)

Les spectres diélectriques des cristaux plastiques sont dominés par le processus de relaxation α , qui se traduit sous forme d'un pic dans la perte diélectrique (ϵ'') en fonction de la fréquence.

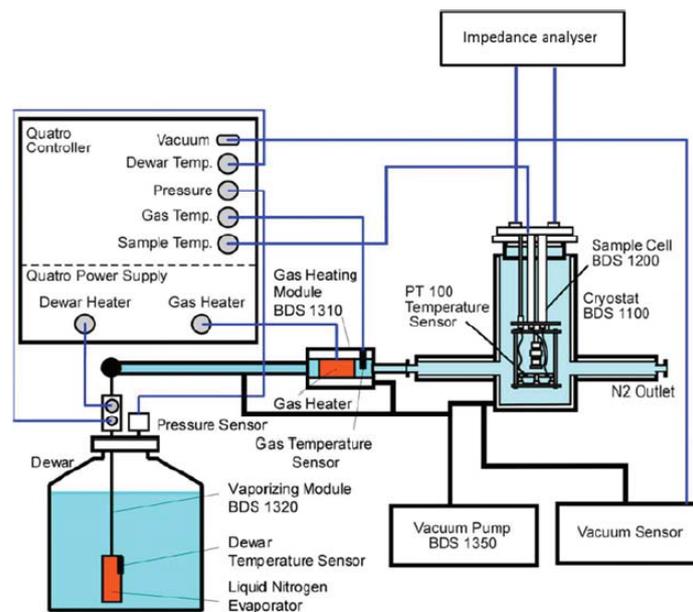


FIGURE II.13 – Configuration expérimentale pour les mesures diélectriques de température à large bande. Technologies [2003]

La relaxation primaire α est le processus dynamique le plus important. Il correspond à la réorganisation structurale et collective des molécules. En général, la relaxation α est différente d'une relaxation de type Debye, correspondant à une fonction exponentielle simple. Elle est décrite plus précisément par une fonction exponentielle étirée, dont la largeur augmente avec une température décroissante.

La relaxation secondaire (β)

La relaxation secondaire β se produit en plus de la relaxation structurale primaire à des temps de relaxation plus courts (haute fréquence). Cette relaxation secondaire, peut être divisée en deux types de relaxation β lente et rapide, avec des temps de relaxation similaires ou beaucoup plus courts que le processus α .

Le processus β secondaire lent intervient sous la température de transition vitreuse (T_g) et les profils de perte sont larges et symétriques. Ils sont souvent décrits par la fonction Cole-Cole. La relaxation β est souvent due aux mouvements des groupes polaires ou à un changement interne de la conformation moléculaire. Cependant, Johari et Goldstein Johari and Goldstein [1970] ont démontré que les relaxations β plus lentes peuvent apparaître aussi dans des molécules rigides, où les modes internes sont absents.

Les modèles des relaxations

Il existe différents modèles pour décrire le pic de perte lié à une relaxation diélectrique. La forme du pic de perte d'une relaxation dépend des interactions qui se déroulent entre les dipôles. Alors, différentes fonctions sont nécessaires pour décrire la caractéristique de perte dans selon les cas.

Ces différentes fonctions, Debye, Cole-Cole (CC), Cole-Davidson (CD) et Havriliak-Negami (HN) sont représentées sur la figure II.14. Deux modèles ont permis de décrire nos mesures diélectriques : la fonction Havriliak-Negami (HN) et la fonction Cole-Cole (CC).

- La fonction la plus générale pour modéliser la réponse de relaxation est la fonction Havriliak-Negami (HN) définie comme Havriliak and Negami [1966] :

$$\varepsilon_{HN}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^{\alpha}]^{\beta}} \quad (\text{II.10})$$

où α et β sont les paramètres de forme avec des valeurs comprises entre 0 et 1 (voir la figure II.14).

- La fonction Cole-Cole (CC) (voir Figure II.14) Cole and Cole [1941] :

$$\varepsilon_{CC}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{1 + (i\omega\tau_{CC})^{\alpha}} \quad (\text{II.11})$$

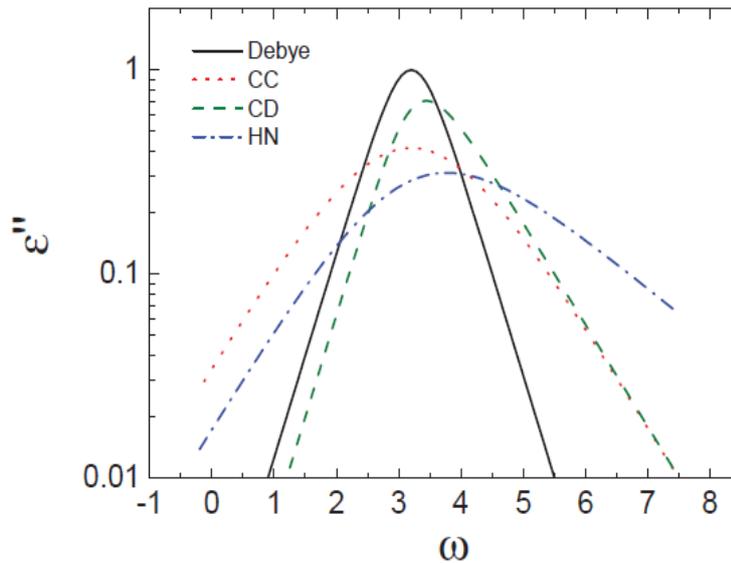


FIGURE II.14 – Partie imaginaire de la permittivité diélectrique pour les équations de Debye, Cole-Cole (CC), Cole-Davidson (CD) et Havriliak-Negami (HN).

Chapitre III

Étude du polymorphisme et de la dynamique de réorientation du 1-fluoroadamantane

Sommaire

III.1 Introduction	40
III.2 Méthodes expérimentales utilisées	41
III.3 Résultats et discussions	41
III.3.1 Caractérisation de la transition de phases (II-I) par DSC à pression normale	41
III.3.2 Caractérisation de la transition de phases (II-I) par ATD à haute pression	41
III.3.3 Caractérisation de la transition de phases (III-II) par des mesures de seconde d'harmonique (GSH)	44
III.3.4 Étude cristallographique	46
III.3.5 Réorientation dynamique dans les phases basse température	53
III.4 Conclusion	59

III.1 Introduction

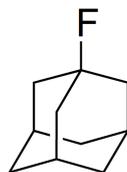


FIGURE III.1 – Structure de la molécule 1-F-adamantane.

Le 1-fluoroadamantane ($C_{10}H_{15}F$, désigné dans la suite par 1-F-adamantane) est une molécule globulaire à symétrie de groupe ponctuel C_{3v} ($3m$), obtenue à partir de l'adamantane ($C_{10}H_{16}$) en remplaçant l'un des atomes d'hydrogène attachés à un carbone (tertiaire) par un atome de fluor (voir figure III.1).

Une telle substitution donne à la molécule un moment dipolaire remarquable ($\mu = 2,1$ D). Amoureux *et al.* [1985] Les mesures calorimétriques (DSC) ont révélé une transition de phase solide-solide à 222 K, avec une enthalpie et une entropie de transition de $1,50$ kJ.Mol⁻¹ et $6,77$ J.K⁻¹, respectivement. La température de fusion est de 525 K. Clark *et al.* [1977]

La phase haute température (phase I) du 1-F-adamantane présente entre 222K et 525 K, cristallise dans un groupe de symétrie cubique $Fm\bar{3}m$. Amoureux *et al.* [1982]

Diverses techniques de caractérisation ont confirmé le caractère désordonné de cette phase. Amoureux *et al.* [1982]; AMOUREUX *et al.* [1987]; Guinet *et al.* [1988]; Bée and Amoureux [1983]; Kawai *et al.* [1991]

Les études cristallographiques réalisées ont montré que l'atome de fluor occupe 8 positions d'équilibre distinctes correspondant aux orientations le long de la direction [111] du réseau cubique de telle sorte que les trois axes de symétrie moléculaire et les axes cristallographiques coïncident. Amoureux *et al.* [1982]

Les mesures diélectriques ont révélé l'existence d'une relaxation attribuée aux sauts du dipôle moléculaire C-F entre les différentes directions [111] de la maille cubique. Amoureux *et al.* [1985]

Enfin, des mesures de diffusion incohérente des neutrons font apparaître deux temps de corrélation caractéristiques, le premier correspond à des oscillations observées par spectroscopie diélectrique alors que le second est attribué à des rotations uniaxiales de 120° entre les trois positions d'équilibre autour de l'axe de symétrie moléculaire (dans la direction du dipôle C-F). Kawai *et al.* [1991]

Le 1-F-adamantane est donc un candidat idéal pour approfondir l'étude sur les mouvements moléculaires dans les phases solides à travers son polymorphisme. Très peu de travaux ont été développés sur les phases basse température existant au-dessous de 222 K. Ce chapitre sera consacré à l'étude structurale et dynamique des deux phases basse température.

III.2 Méthodes expérimentales utilisées

Afin de mener à bien notre étude, nous avons effectué sur le 1-F-adamantane, les mesures suivantes :

- Des mesures de DSC réalisées de 120K jusqu'à 300K ;
- Des mesures thermiques à haute pression allant de la pression atmosphérique jusqu'à 600 MPa ;
- Des mesures de seconde d'harmonique (GSH) dans le domaine de température 100K jusqu'à 300K ;
- Des mesures de diffraction des rayons X sur poudre en fonction de la température entre 90K et 360K ;
- Des mesures diélectriques permettant d'obtenir des spectres isothermes (10^{-2} à 10^9 Hz) et iso-chrones (64K-216K).

III.3 Résultats et discussions

Notre travail a permis de montrer l'existence de trois phases solides entre 120K et la température de fusion pour le 1-F-adamantane, ainsi d'étudier la dynamique moléculaire dans les deux phases basse température.

III.3.1 Caractérisation de la transition de phases (II-I) par DSC à pression normale

Comme mentionné dans l'introduction (III.1), la transition de phases (II-I) a, d'abord été détectée par (DSC) à 222K (lors du chauffage) avec une enthalpie de 1,5 kJ/mol. Amoureux and Foulon [1987] Plus tard, Kawai et collaborateurs Kawai *et al.* [1991] ont trouvé que la transition se produisait à 227 K avec une enthalpie de 1,7 kJ/mol lors du refroidissement et à 231 K avec une enthalpie de 1,6 kJ/mol lors du chauffage.

Nos mesures DSC réalisées entre 120K et 300K (voir figure III.2), sont bien en accord avec les valeurs trouvées par Kawai et al.. En effet, la figure III.2 révèle l'existence d'une seule transition de phase. Comme nous le remarquons sur le thermogramme, cette transition présente une hystérésis. Il s'agit donc d'une transition de phase du premier ordre. Les températures "onset" et les variations d'enthalpies associées respectivement lors du refroidissement et du chauffage sont $226,00 \pm 0,24$ K, $1,9 \pm 0,1$ KJ.mol⁻¹ et $231,0 \pm 0,2$ K, $1,8 \pm 0,1$ KJ.mol⁻¹.

III.3.2 Caractérisation de la transition de phases (II-I) par ATD à haute pression

La transition II-I observée en analyse enthalpique différentielle (DSC), a été suivie en fonction de la pression (0-600 MPa) en réalisant des mesures thermiques à haute pression. Le diagramme pression-température donné à la figure III.3 résulte de ces mesures.

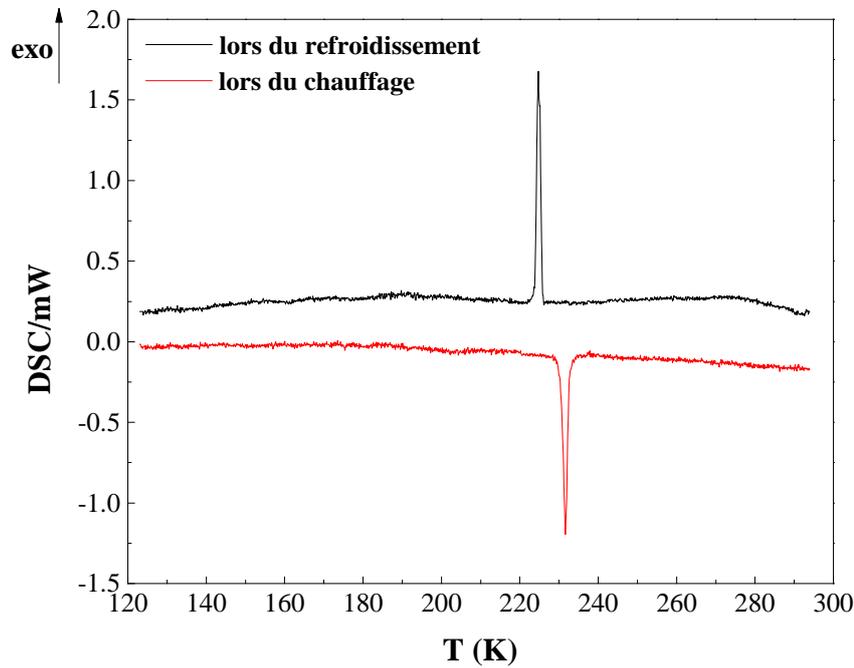


FIGURE III.2 – Thermogrammes (DSC) obtenus pour la transition de phase II-I du 1-F-adamantane. Ligne en noir, lors du refroidissement ($1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$); Ligne en rouge, lors du chauffage ($1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$).

Ce diagramme met en évidence l'existence d'une ligne de transition ayant pour équation :

$$T_{II-I} = a \cdot p + T_0 \quad (\text{III.1})$$

avec $a = 0,217 \pm 0,001 \text{ K}\cdot\text{MPa}^{-1}$ et $T_0 = 224,00 \pm 0,45 \text{ K}$.

En utilisant l'équation de Clausius-Clapeyron :

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta S} = \frac{T \Delta V}{\Delta H} \quad (\text{III.2})$$

où ΔS et ΔH sont respectivement, l'entropie et l'enthalpie de la transition II-I.

Nous pouvons déduire la variation du volume à la température de transition :

$$\Delta V_{II-I}^{CC} = V_I - V_{II} = \frac{\Delta H \cdot \frac{dT}{dp}}{T} = 1,69 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad (\text{III.3})$$

Nous montrons plus loin qu'il existe une cohérence entre ces valeurs obtenues à partir des mesures thermiques et celles issues des mesures de diffraction des rayons X.

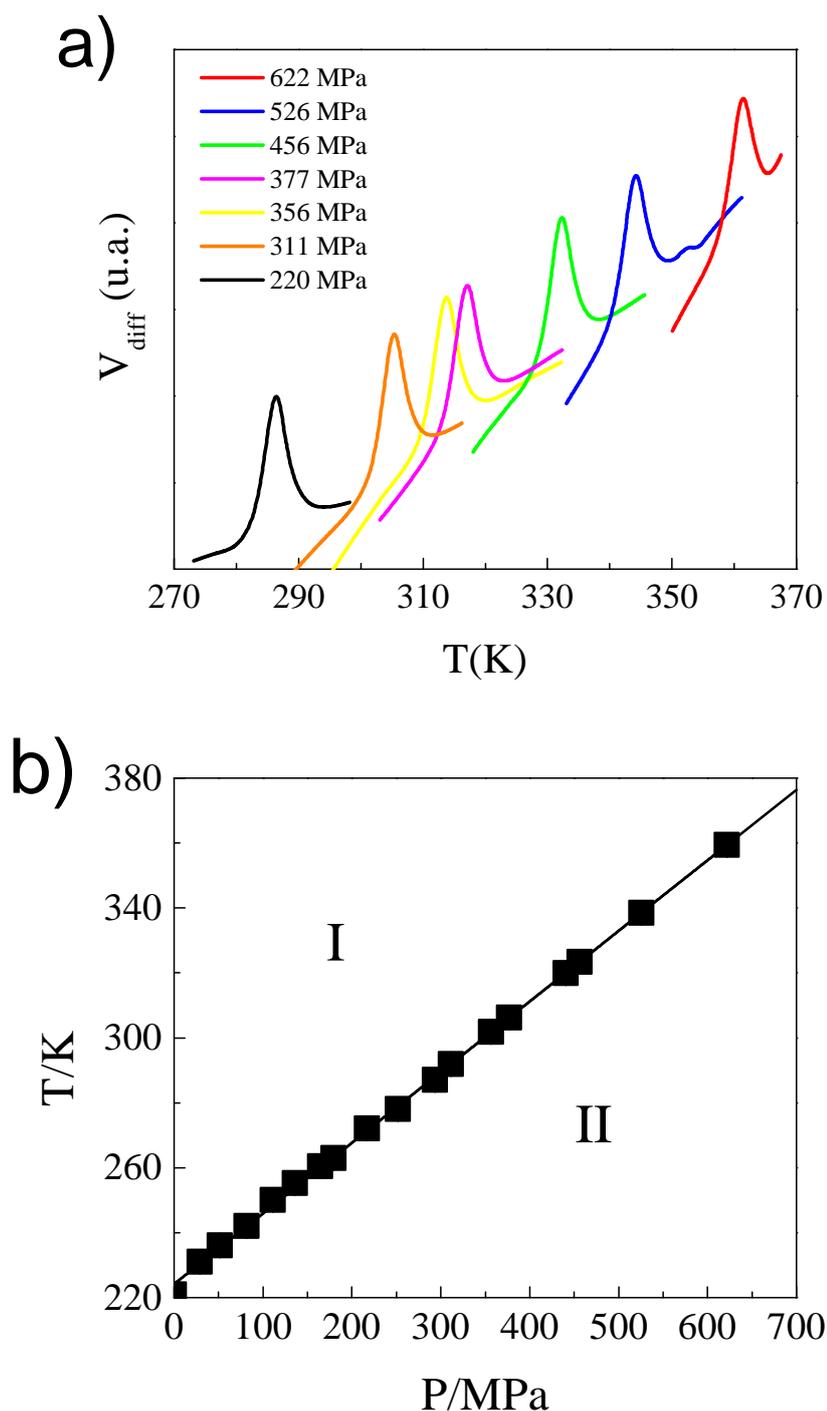


FIGURE III.3 – a) Exemples de courbes d’analyse thermique différentielle pour la transition II-I pour différentes pressions, b) Diagramme de phases Pression-Température obtenu à partir des courbes (ATD) à haute pression : l’évolution de la transition (solide-solide) II-I en fonction de la pression.

III.3.3 Caractérisation de la transition de phases (III-II) par des mesures de seconde d'harmonique (GSH)

Sur la figure III.4, nous représentons la réponse de seconde d'harmonique du 1-F-adamantane en fonction de la température entre 100 K et 300K. Les mesures mettent en évidence l'existence d'une nouvelle transition de phase à 178K. En effet, en dessous de cette température un signal GSH apparaît et son intensité augmente continument lorsque la température diminue.

Selon la figure III.4, lors du refroidissement, le signal GSH est observé à partir de 178 K tandis que la température de transition a été détectée à 226 K par DSC (courbe noire de la figure III.2). La différence entre les deux températures est de 48 K. Nous pouvons ainsi conclure que cette différence est trop importante pour être provoquée par le gradient thermique entre l'échantillon et la plaque chauffante. Ceci a nous conduit à envisager que 1-F-adamantane présente une transition de phase supplémentaire et donc à l'existence de trois phases solides : phase III en dessous de 178 K, une phase II entre 178 et 226 K, et la phase I au dessus de 226K.

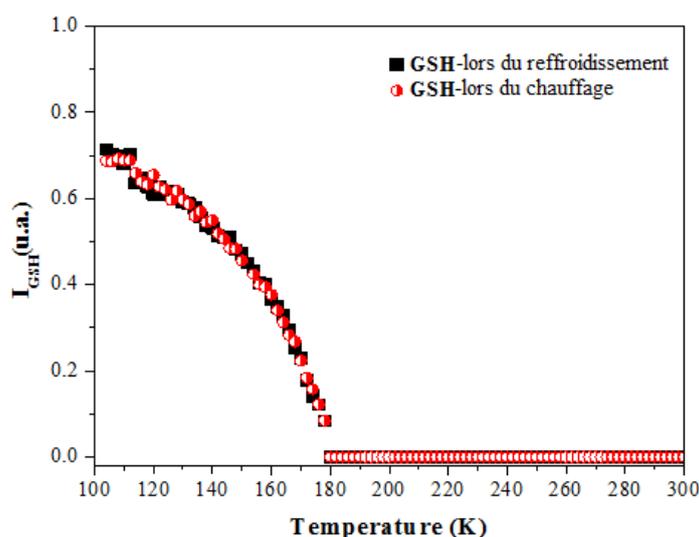


FIGURE III.4 – Signaux GSH obtenus pour le 1-F-adamantane. (■), lors du refroidissement (1 K.min⁻¹);(⊕), en chauffant (1 K.min⁻¹). Le signal apparaît/disparaît à 178 K et augmente en diminuant la température jusqu'à 100K. Yuan *et al.* [2017]

Comme aucun signal GSH n'a été détecté entre 178 et 226 K, la phase II présente probablement une structure cristalline centrosymétrique. Chemla [1980] De plus, les mesures GSH montrent une parfaite superposition entre les points rouges (chauffage) et les points noirs (refroidissement). Ce résultat montre que la transition entre la phase basse température III et la phase intermédiaire II est probablement du second ordre.

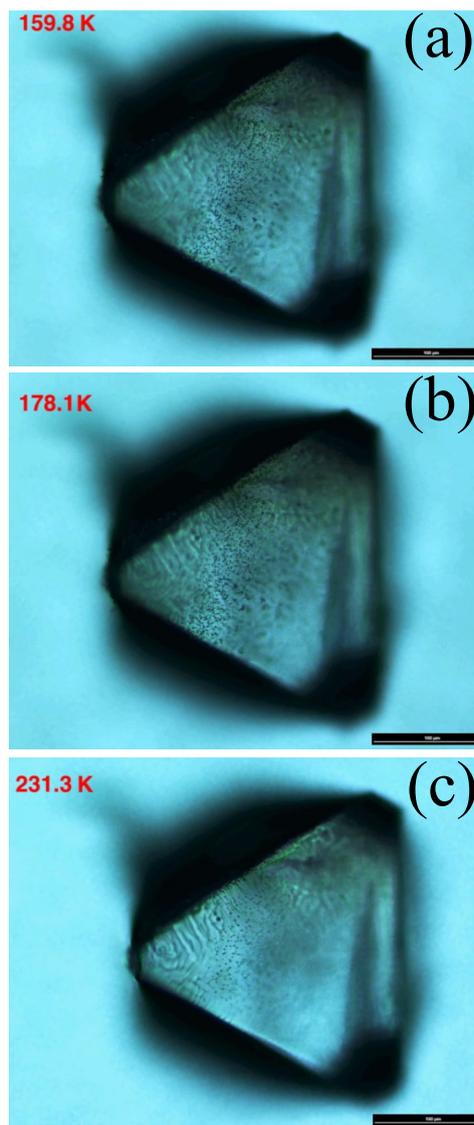


FIGURE III.5 – Des images microscopiques d'un monocristal de 1-F-adamantane à différentes températures : a) 159,8K, b) 178,1K et c) 231,3K.

Les observations complémentaires suivantes confirment davantage ce caractère second ordre de la transition :

- Aucun changement d'enthalpie n'a été détecté par DSC autour de 178 K (voir figure III.2).
- Aucune propagation frontale de la transition de phases n'a été observée :

En effet, des observations par microscopie optique ne révèlent aucun changement entre les images observées à 159,8K, 178,1K et 231,3K lors du chauffage entre 153K et 243K (voir figure III.5). Notons que pour l'obtention de ces images, l'échantillon a été mis dans un creuset de quartz amorphe. L'azote liquide a été utilisé comme fluide de refroidissement, et le flux d'azote a été contrôlé par une pompe automatique. L'installation a été groupée avec un microscope Nikon (Eclipse LV100) et connecté à un ordinateur pour les captures d'images par une caméra CCD.

- Selon les résultats obtenus par diffraction des rayons X, aucune discontinuité du volume ni des paramètres de maille n'est constatée à 178K. Par contre, nous notons un changement au niveau de leur évolution à cette température (voir figure III.6). Ceci sera détaillé dans la suite.

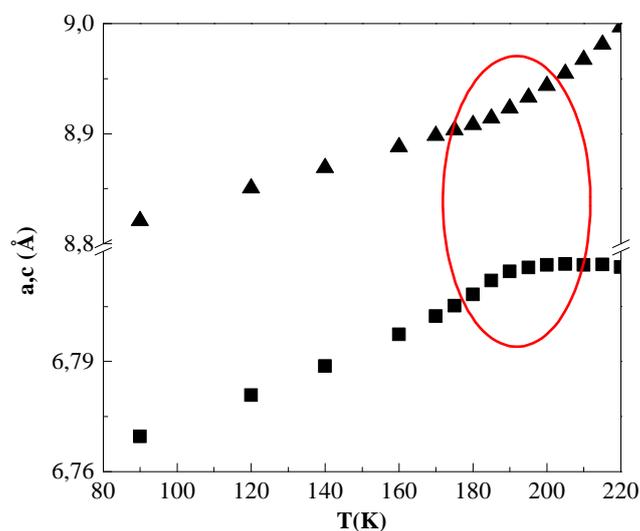


FIGURE III.6 – L'évolution des paramètres de maille (a, ■) et (c, ▲) en fonction de la température dans les phases basse température entre 80K et 220K.

III.3.4 Étude cristallographique

Une étude radio-cristallographique systématique sur poudre a été effectuée pour l'ensemble des phases (III, II et I).

Afin de déterminer la structure cristalline des trois phases cristallines (III, II et I), nous avons utilisé les paramètres définissant la molécule de l'adamantane $C_{10}H_{16}$ Amoureux and Foulon [1987] tout en remplaçant un atome d'hydrogène dans la molécule de l'adamantane par un fluor. L'atome de carbone C_1 et l'atome de fluor F sont placés sur la diagonale du cube et l'atome de carbone C_2 se trouvent sur un axe du cube (on fait référence au réseau cubique de la phase I).

La distance entre les atomes et le centre de masse (origine du cube) "O" est : $OF_1 = 2,90 \text{ \AA}$, $OC_1 = 1,530 \text{ \AA}$, $OC_2 = 1,765 \text{ \AA}$. Les paramètres définissant la molécule rigide sont : $C-C = 1,529 \text{ \AA}$, $C-F = 1,370 \text{ \AA}$ et $C-H = 0,970 \text{ \AA}$.

La position et l'orientation de la molécule en bloc rigide, avec un seul facteur de température isotropique global et une orientation préférentielle seront affinées en faisant appel à la méthode Rietveld-Toraya final. Rietveld [1969]; TORAYA and MARUMO [1981]

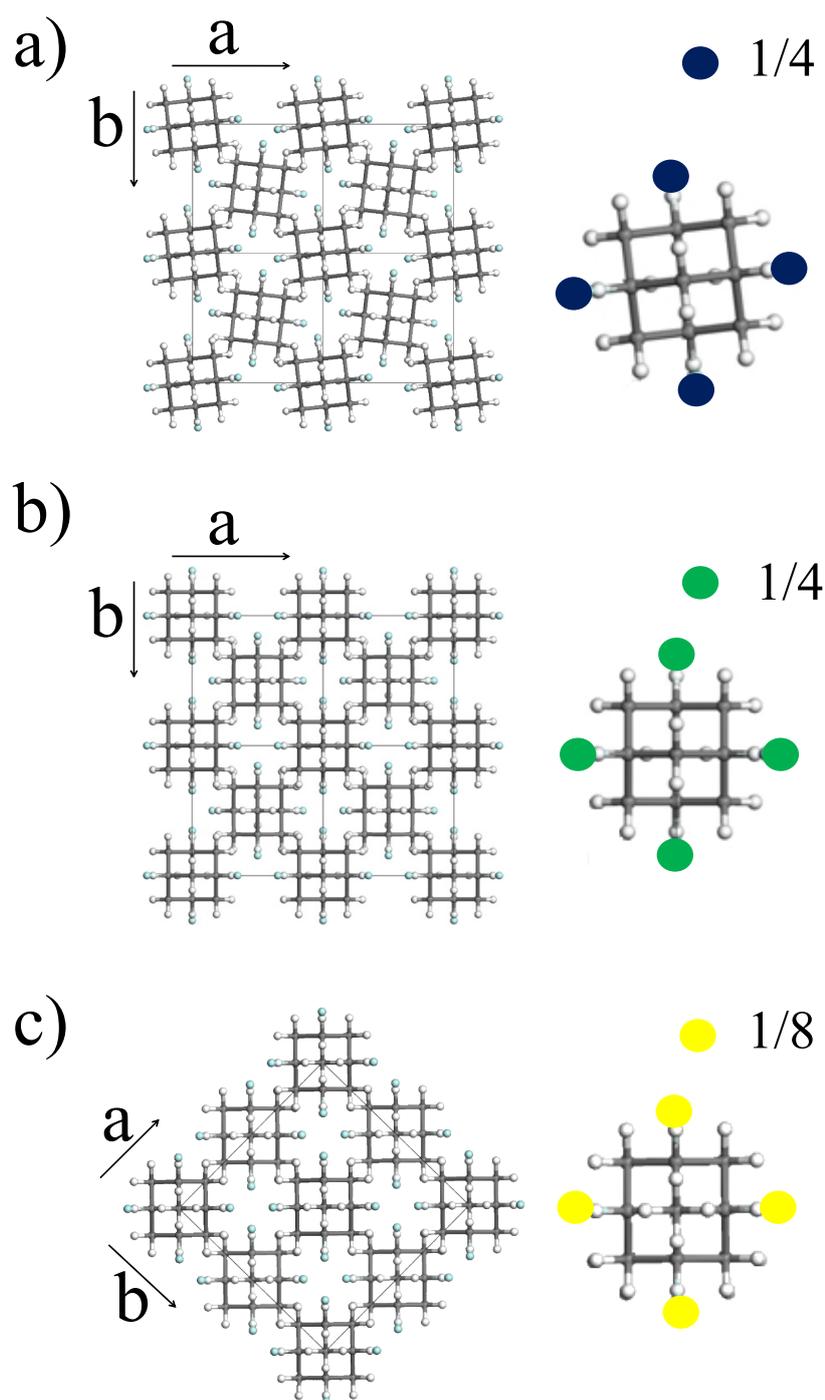


FIGURE III.7 – Structures cristallines du 1-F-adamantane : a) Phase III ($P\bar{4}2_1c$, $Z = 2$, $Z' = 1/4$) à 90 K, b) Phase II ($P4_2/nmc$, $Z = 2$, $Z' = 1/4$) à 190 K. Le taux d'occupation des atomes de fluor (bleu) est de 1/4, il reste inchangé à travers la transition de second ordre III-II (vert). c) Phase I ($Fm\bar{3}m$, $Z=4$, $Z'=1/8$) à 295 K. Le taux d'occupation devient 1/8 (jaune) après la transition du premier ordre II-I.

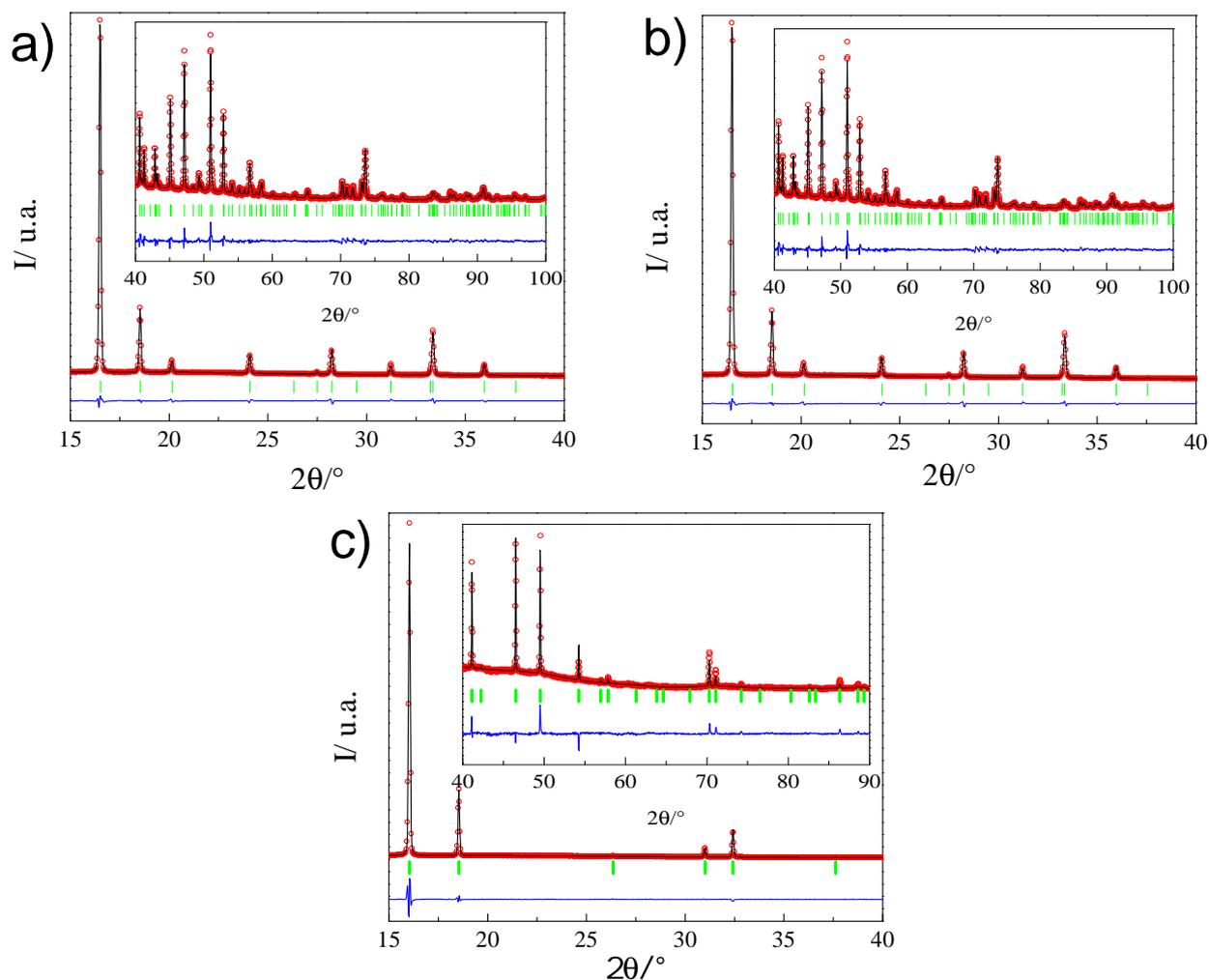


FIGURE III.8 – Superposition des spectres de diffraction X du 1-F-adamantane : expérimentaux (cercles rouges), calculés après affinement Rietveld (lignes noires), différences entre les deux (lignes bleues) et les positions des réflexions de Bragg (tirets verticaux), a) Pour la phase III à 90 K, b) Pour la phase II à 190 K et c) Pour la phase I à 295 K. L’insertion correspond aux données entre 40° et 100° (amplifiées par un facteur 25 pour les phases III et II, 40 pour la phase I).

III.3.4.a Phase Basse température III

La structure de la phase III a été déterminée à 90 K. Le cristal cristallise dans la symétrie quadratique et appartient au groupe d’espace $P\bar{4}2_1c$ avec deux molécules par maille $Z=2$ et $Z'=1/4$ par unité asymétrique. Les paramètres de la maille sont $a=b=6,7776(3)$ Å et $c=8,8235(5)$ Å.

La structure de la phase III est marquée par l’existence d’un désordre statistique intrinsèque concernant l’occupation du site de l’atome de fluor. L’atome de fluor est situé sur quatre sites possibles avec un taux d’occupation indépendant de la température de 0,25 (voir figure III.7-a). Les spectres calculé et mesuré sont représentés dans la figure III.8-a. L’affinement Rietveld de la phase III converge vers une valeur de R_{wp} finale de 4,07%.

III.3.4.b Phase Intermédiaire II

La résolution de la structure à 190K mène à un groupe d'espace $P4_2/nmc$. Les spectres calculé et mesuré sont superposés dans la figure III.8-b. L'affinement Rietveld final a convergé vers $R_{wp} = 6,32\%$. La Figure III.7-b représente le plan (001) à 190K pour la phase II. L'occupation fractionnelle de 1/4 des atomes de fluor reste inchangée.

Dans la phase III, nous avons considéré l'évolution en fonction de la température de l'angle ψ défini comme l'angle entre la projection dans le plan (a,b) de la liaison C-F des quatre positions d'équilibre des atomes de fluor et l'axe a (ou b) tétragonal (voir figure III.9). Cet angle est égal à $6,8^\circ$ à 90 K. En augmentant la température, ψ diminue continuellement pour atteindre une valeur nulle à 190K. La figure III.9 montre bien que ψ reste nul sur tout le domaine d'existence de la phase II. Ainsi, la phase III appartenant à un groupe d'espace non centrosymétrique $P\bar{4}2_1c$ ($Z = 2, Z' = 1/4$), se transforme en une phase II de groupe d'espace centrosymétrique $P4_2/nmc$ ($Z = 2, Z' = 1/4$). Nous sommes ainsi en présence d'une transition de groupe à sous groupe confirmant le caractère second ordre de la transition III-II.

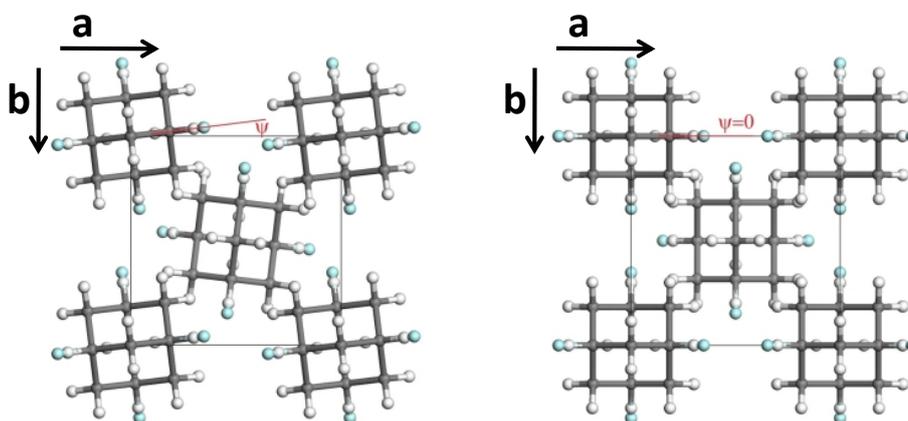


FIGURE III.9 – ψ est l'angle entre la projection dans le plan (a,b) du dipôle C-F des quatre positions d'équilibre pour les atomes de fluor et l'axe a ou b tétragonal pour les deux structures cristallines à basse température (III, 90K, $\psi = 6,8^\circ$) et (II, 190K, $\psi = 0^\circ$).

III.3.4.c Phase Haute température I

La structure de la phase I a été déterminée à une température de 295 K. Elle cristallise dans le système cubique à faces centrées avec un groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ ($Z=4, Z'=1/8$ et $a = 9,5522(4) \text{ \AA}$) (voir la figure III.7-c). Dans cette phase, l'atome de fluor possède huit positions d'équilibre avec une occupation fractionnaire égale à 0,125. Nos résultats sont en parfait accord avec ceux publiés par J. P. Amoureux et al. [Amoureux *et al.* [1982]] Les spectres calculé et mesuré sont superposés dans la figure III.8-c. L'affinement Rietveld final de la phase I a convergé vers R_{wp} final = 6.19 %.

Les résultats structuraux relatifs aux trois phases solides sont résumés dans le tableau III.1.

TABLE III.1 – Résultats relatifs à la résolution des structures des deux phases basses températures III et II (phase intermédiaire) et de la phase haute température cubique FCC I du 1-F-adamantane.

Phase	III	II	I
Formule chimique	$C_{10}H_{15}F$	$C_{10}H_{15}F$	$C_{10}H_{15}F$
M [g.mol ⁻¹]	154,228	154,228	154,228
Réseau	Tétragonal	Tétragonal	FCC
Groupe d'espace	$P\bar{4}2_1c$	$P4_2/nmc$	$Fm\bar{3}m$
a[Å]	6,7776 (3)	6,8145 (5)	9,5522 (4)
b[Å]	6,7776 (3)	6,8145 (5)	-
c[Å]	8,8235 (5)	8,9232 (9)	-
V/Z [Å ³]	202,13 (6)	207,20 (7)	217,90 (4)
Z	2	2	4
Z'	1/4	1/4	1/8
T[K]	90	190	295

III.3.4.d Évolution des paramètres de maille en fonction de la température

L'évolution des paramètres de maille pour les phases III, II et I a été déterminée dans le domaine de température 90K à sa fusion. Afin de caractériser les modifications du réseau lors de la transition de phase, nous avons considéré cette transformation pour les paramètres de mailles à nombre de molécules équivalent $Z=4$, ($a' = a_{III}\sqrt{2}$ et c_{III} pour la phase III), ($a'' = a_{II}\sqrt{2}$ et c_{II} pour la phase II), et (a_I pour la phase I). Les figure III.10-a et III.10-b résument les résultats trouvés. La discontinuité observée au niveau de la transition II-I confirme bien son caractère de premier ordre. Par contre, aucune discontinuité n'a été détectée pour la transition III-II indiquant ainsi la présence d'une transition de second ordre.

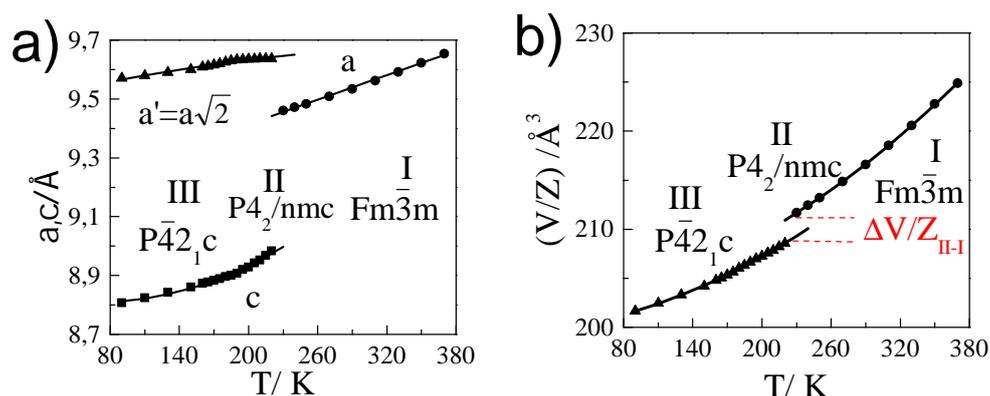


FIGURE III.10 – a) Variation des paramètres de maille ($a' = a_{III}\sqrt{2}$, c_{III} , $a'' = a_{II}\sqrt{2}$, c_{II} , a_I) du 1-F-adamantane (\blacktriangle et \blacksquare phases III et II; \bullet phase I) en fonction de la température pour les trois phases solides III, II et I, b) Variation du volume par molécule (V/Z) en fonction de la température pour les trois phases solides III, II et I, ($Z_{III}=2$, $Z_{II}=2$ et $Z_I=4$). Les lignes correspondent aux ajustements polynomiaux et linéaires.

III.3.4.e Paramètre d'ordre de la transition III-II

Dans notre cas, le paramètre d'ordre η décrit l'ampleur de l'ordre ou du désordre dans un matériau. Comme signalé auparavant, il est égal à l'unité dans l'état parfaitement ordonné et nul dans l'état complètement désordonné. Rao [1978] Dans ce qui suit, nous allons déterminer le paramètre d'ordre qui décrit la transition (III-II) en faisant appel aux études structurales et aux mesures de seconde harmonique.

Les données GSH ont été utilisées pour suivre la variation du paramètre d'ordre η (selon la théorie de Landau) en fonction de la température et pour déterminer l'exposant critique β caractéristique de cette variation. La dépendance en température de l'intensité GSH s'exprime par la formule suivante Boyd *et al.* [1971]

$$I_{GSH}(T) \propto (\chi^{(2)}(T))^2 \left[\frac{l^2(T)}{n_1^2(T)n_2(T)} \cdot \frac{\sin^2(\delta(T))}{(\delta(T))^2} \right] \quad (\text{III.4})$$

Où l est l'épaisseur des cristallites, n_1 et n_2 sont respectivement les indices de réfraction pour $\lambda_1 = 1,064\mu\text{m}$ et $\lambda_2 = 0,532\mu\text{m}$, $\chi^{(2)}$ est le tenseur de susceptibilité non linéaire, et δ défini par $\delta = \frac{\pi l}{2l_c}$, où l_c est la longueur de cohérence définie par $l_c = \frac{\lambda_1}{4|n_1 - n_2|}$.

Le terme entre crochets dans l'équation III.4 est généralement responsable de la modulation de l'intensité GSH lorsqu'on utilise des monocristaux. L'influence de ce terme peut être négligé dans notre cas étant donné que nous travaillons sur poudre. En effet, les orientations des cristallites sont aléatoires et la taille des particules (valeur moyenne d'environ 200 μm dans cette étude) est susceptible de dépasser la longueur de cohérence définie ci-dessus. Il vient alors que l'intensité GSH est proportionnelle à $(\chi^{(2)}(T))^2$. Le tenseur de susceptibilité $\chi^{(2)}(T)$ est un tenseur de rang trois comportant 27 coefficients. Par des considérations de symétrie ce tenseur se réduit à trois coefficients indépendants pour la classe de cristaux $\bar{4}2m$. Dans le cas où les conditions de Kleinman, Boyd [2008] sont respectées (absence de dispersion et d'absorption), le tenseur se réduit à un seul coefficient indépendant, il s'exprime sous la forme contractée : Nye [1985]; MARDER *et al.* [1991]

$$\chi^{(2)}(T) = 2 \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} \end{bmatrix}$$

Compte tenu des simplifications précédentes, $I_{GSH}(T)$ peut être considérée comme proportionnelle à $d_{eff}^2(T)$, où d_{eff} est le coefficient effectif de susceptibilité non linéaire. Dans le cas présent, d_{eff} est proportionnel au coefficient d_{14} (en utilisant la convention de Voigt). De plus, pour les monocristaux, il a été démontré que d_{14} varie linéairement en fonction du paramètre d'ordre η_{GSH} . Steinbrener and Jahn [1978]; Chemla [1980] Étant donné que les variations du signal GSH sont les mêmes dans toutes les directions cristallographiques, la racine carrée de l'intensité GSH peut être alors considérée comme un paramètre d'ordre. Le paramètre d'ordre responsable de la transition dans notre cas s'écrit alors :

$$\sqrt{I_{GSH}(T)} \propto d_{eff}(T) \propto \eta \quad (\text{III.5})$$

Il est admis que l'évolution d'un paramètre d'ordre η en fonction de la température est décrite par une loi de puissance critique simple dérivée de la théorie de Landau Steinbrener and Jahn [1978]; Bruins and Garland [1975]

$$\eta = A\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\beta \quad (\text{III.6})$$

Où A est un pré-facteur, T_c est la température de transition et β est l'exposant critique. Sur la base des équations III.5 et III.6, les valeurs T_c et β peuvent être extraites des résultats de GSH en utilisant :

$$\eta = \sqrt{I_{GSH}(T)} = A\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^\beta \quad (\text{III.7})$$

La procédure d'ajustement effectuée à partir de l'équation (III.7) avec les paramètres A, T_c et β (Figure III.11) donne :

- au refroidissement une valeur β de $0,255 \pm 0,008$ avec $T_c = 178,8 \pm 0,3$ K ;
- lors du chauffage, $\beta = 0,263 \pm 0,008$ avec $T_c = 179,1 \pm 0,3$ K.

Notons bien la cohérence pour la température de transition entre la valeur expérimentale et la valeur ajustée. Le paramètre d'ordre η peut également être obtenu à partir des données de diffraction des rayons X en enregistrant l'évolution de la valeur de ψ (l'angle entre la liaison C-F du dipôle moléculaire et l'axe cristallographique a ou b) en fonction de la température (voir Figure III.9). Cette évolution est ajustée selon la loi de puissance (III.7), dans laquelle A correspond à $\psi_{(T=0K)}$, ce qui mène à $\beta = 0,250 \pm 0,027$ et $T_c = 180,0 \pm 0,1$ K.

Notons que pour les données de GSH et pour l'évolution de l'angle ψ , l'extrapolation des courbes à des températures inférieures à 90K a été faite en supposant une variation continue avec la température. La normalisation a été effectuée en considérant le paramètre d'ordre est égal à 1 à 0K. Selon ces hypothèses, la figure III.11 montre clairement que les données GSH et les données rayons X de l'angle ψ décrivent bien la transition du second ordre.

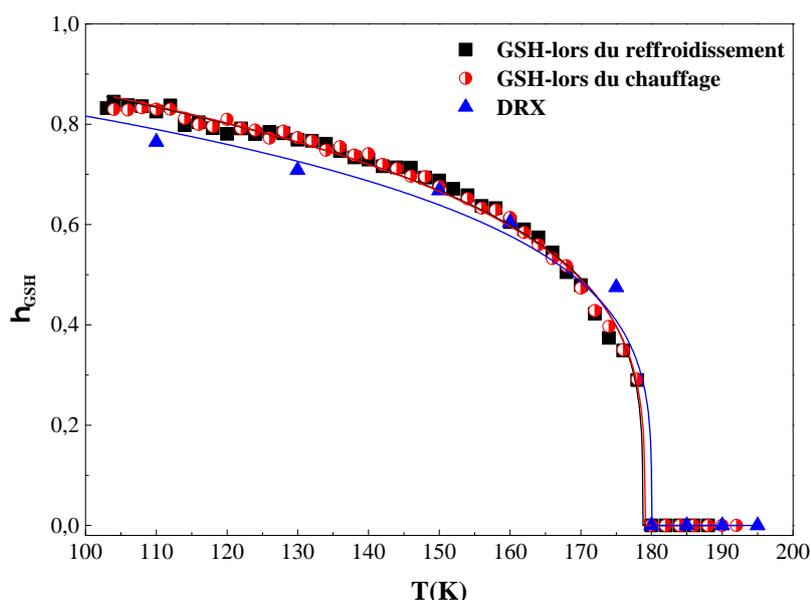


FIGURE III.11 – Valeurs normalisées des données de GSH et des données issues de la diffraction des rayons X (variation de l'angle ψ entre la projection de la liaison C-F et un axe cristallographique (a ou b) (voir figure III.9)). La ligne noire correspond à l'ajustement de l'équation (III.7) pour les données GSH lors du refroidissement ($\beta = 0,255 \pm 0,008$ avec $T_c = 178,8 \pm 0,3\text{K}$). La ligne rouge correspond à l'ajustement lors du chauffage (β est $0,263 \pm 0,008$ avec $T_c = 179,1 \pm 0,3\text{K}$). La ligne bleue correspond à l'ajustement des données de diffraction des rayons X ($\beta = 0,250 \pm 0,027$ avec $T_c = 180,00 \pm 0,1\text{K}$).

III.3.5 Réorientation dynamique dans les phases basse température

III.3.5.a Mesures diélectriques

La figure III.12 décrit la variation de la permittivité imaginaire en fonction de la fréquence pour des températures allant de 64 K à 216 K.

L'analyse de ces courbes met surtout en évidence l'existence d'un pic de relaxation (relaxation α) dont le maximum se déplace continuellement vers les basses fréquences lorsque la température décroît, indiquant ainsi le gel des mouvements moléculaires collectifs.

La valeur de la fréquence de perte maximale est proche de celle issue des études diélectriques réalisées par Amoureux et al. Amoureux *et al.* [1985] Dans le travail publié par ces auteurs, les spectres de pertes diélectriques n'avaient pas suffisamment de points expérimentaux et avaient été ajustés par deux types de fonctions différentes : Cole-Cole pour $T > 130\text{ K}$ et Cole-Davison pour $T < 130\text{ K}$.

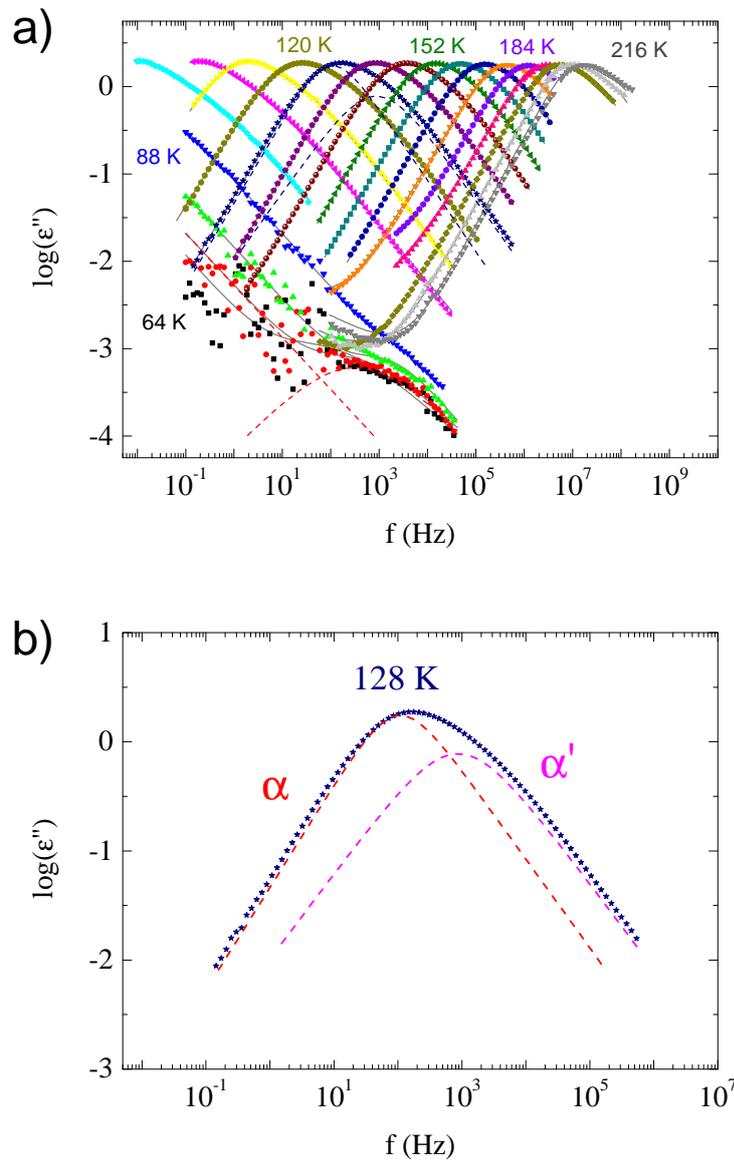


FIGURE III.12 – a) Variations isothermes de $\log(\epsilon'')$ en fonction de la fréquence du 1-F-adamantane. Les courbes en trait continu sont obtenues par l'ajustement des points expérimentaux. Pour le spectre à 64K, la composante linéaire et les fonctions CC sont représentées par des lignes pointillées rouges. b) Variation de $\log(\epsilon'')$ en fonction de la fréquence à 128 K, lignes en pointillés indiquent les deux composantes : (HN) en rouge pour la relaxation (α) et (CC) en rose pour la relaxation (α'), utilisées pour l'ajustement.

Nos mesures montrent clairement l'existence, en plus du pic principal (relaxation α), d'un élargissement en excès (correspondant à une relaxation appelée relaxation α') apparaissant comme un épaulement du pic principal. Par ailleurs, nos mesures révèlent l'existence d'une autre relaxation (relaxation β) à partir d'une température inférieure à 88 K. L'ajustement des spectres isothermes (relaxation α) avec une seule fonction de Havriliak-Negami (HN) Havriliak and Negami [1966] n'a pas reproduit convenablement les spectres obtenus à cause de la présence de l'épaulement.

En effet, comme le montre la figure III.12, deux processus de relaxation sont nécessaires pour décrire les données expérimentales dans cette gamme de fréquences. En conséquence, les spectres ont été ajustés en utilisant une fonction de Havriliak-Negami pour la relaxation principale α et une fonction Cole-Cole (CC) pour l'épaulement relatif à la relaxation α' . Notons qu'un ajustement de la relaxation α' avec la fonction HN a toujours donné une valeur de β_{HN} très proche de 1 ce qui justifie le choix de la fonction Cole-Cole. Les ajustements sont affichés avec des lignes continues dans la figure III.12-a. Un exemple représentatif des deux contributions à l'ajustement est montré pour le spectre à 128 K par des lignes pointillées (voir la figure III.12-b). Les exposants résultant des ajustements de HN se situent dans les gammes $0,71 < \alpha_{HN} < 1$ et $0,85 < \beta_{HN} < 1$ pour la relaxation α , et $0,61 < \alpha_{CC} < 1$ pour la relaxation α' .

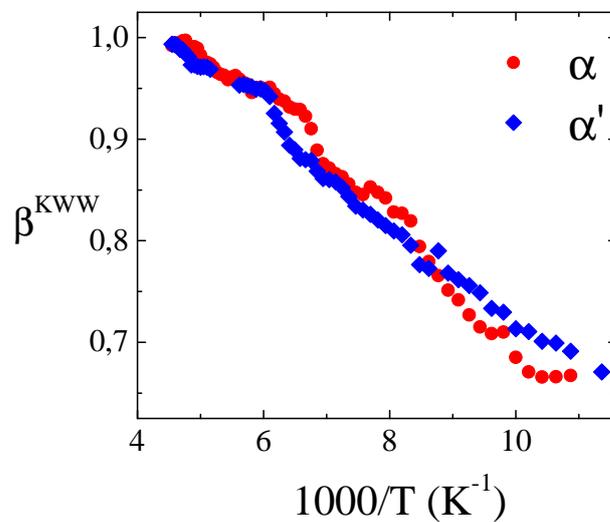


FIGURE III.13 – Exposant d'étirement β^{KWW} en fonction de l'inverse de la température pour les deux relaxations α et α' .

Par ailleurs, en faisant appel à l'équation d'Alvarez-Alegria-Colmenero Alvarez *et al.* [1991], l'exposant d'étirement β^{KWW} décrivant la fonction de relaxation spectrale dans le domaine temporel peut être calculé selon la formule $\beta^{KWW} = (\alpha_{HN} \cdot \beta_{HN})^{\frac{1}{1.23}}$. Sa représentation en fonction de l'inverse de la température est donnée à la figure III.13, deux courbes différentes sont observées pour les deux relaxations α et α' .

L'exposant d'étirement β^{KWW} est proche de 1 pour des températures voisines de la transition de phases II à I et vaut environ 0,67 près de la température de transition vitreuse estimée, dans notre cas, à 92,3 K lorsque $\tau_s = 100$ s. Ce résultat, qui est en parfait accord avec les valeurs publiées Amoureux *et al.* [1985], montre clairement que les corrélations d'orientation entre les voisins les plus proches attribuées aux mouvements moléculaires coopératifs augmentent avec la diminution de la température. Il convient de mentionner que des valeurs proches de 1 pour l'exposant d'étirement β^{KWW} ont également été trouvées dans la phase haute température I, indiquant que l'arrangement moyen des molécules dans la maille ne change pas sensiblement lors de la transition I à II. Guinet *et al.* [1988]

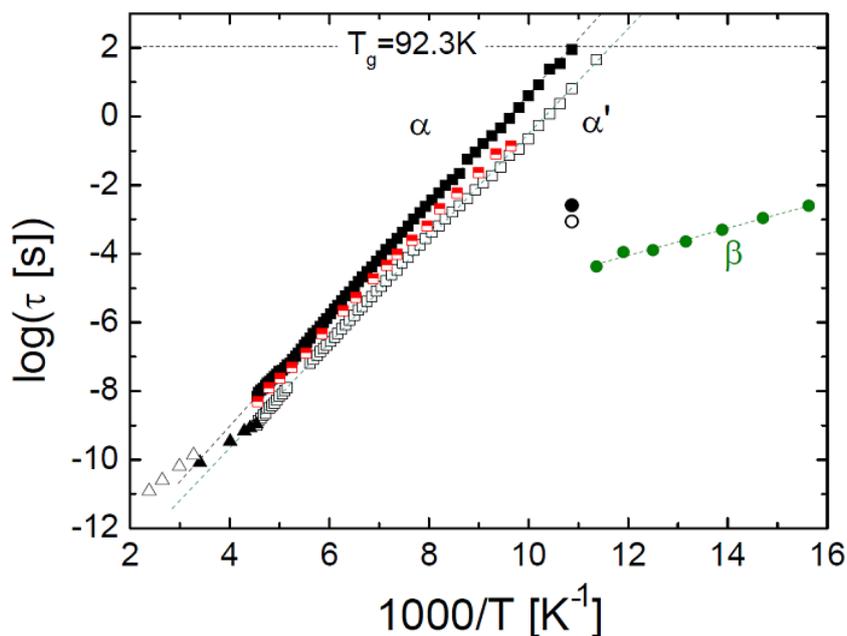


FIGURE III.14 – Temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température pour les différents processus de relaxation. Phases III et II : α (■), α' (□) et β (cercles verts pleins) de ce travail. Les carrés rouges vides sont des temps de relaxation obtenus par Amoureux et al. Amoureux *et al.* [1985] (○) et (●) correspondent à la relaxation β prédite selon le modèle de couplage. Ngai [2011] Phase I : relaxation α obtenue à partir de la diffusion neutronique quasiélastique dans Réf. Bée and Amoureux [1983] (△) et de la spectroscopie diélectrique dans Réf. Amoureux *et al.* [1985] (▲). Les lignes pointillées représentent les ajustements d'Arrhenius. Ben Hassine *et al.* [2016]

La figure III.14 représente les temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température. Les temps de relaxation sont déterminés à partir des ajustements (HN et CC). Sur cette même figure, nous avons indiqué aussi les temps de relaxation précédemment publiés. Amoureux *et al.* [1985]; Bée and Amoureux [1983] Il est clair que les processus α et α' suivent un comportement d'Arrhenius en fonction de la température : $\tau(s) = \tau_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$, pour interpréter les résultats avec une régression linéaire, il faut linéariser : $\text{Log}(\tau(s)) = \log(\tau_0) - (E_a/RT) = a \cdot (1000/T) + b$. La pente permet de calculer les valeurs des énergies d'activation $E_a = -a \cdot 1000 R$. Elles sont de $3709 \pm 10 \text{ K}$ ($30,84 \pm 0,08 \text{ kJ mol}^{-1}$) et $3517 \pm 11 \text{ K}$ ($29,24 \pm 0,10 \text{ kJ mol}^{-1}$). Des facteurs pré-exponentiels sont $\tau_0(\alpha) = 2,9 \cdot 10^{-15} \text{ s}$ et $\tau_0(\alpha') = 0,17 \cdot 10^{-15} \text{ s}$, respectivement pour α et α' . Ces deux énergies d'activation sont significativement plus élevées que celles caractérisant la phase haute température I ($24,4 \pm 0,08 \text{ kJ mol}^{-1}$ Amoureux *et al.* [1985] ou $19,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ Bée and Amoureux [1983]). Cette différence est probablement due à la gêne stérique plus élevée dans la phase basse température.

Il convient de noter que les temps de relaxation déterminés par Amoureux et al. Bée and Amoureux [1983] en considérant un seul processus de relaxation, concordent assez bien avec nos résultats obtenus pour la relaxation α à haute température, mais divergent à basse température.

En effet, leurs valeurs sont beaucoup plus proches de celles de la relaxation α' . A cause de cette différence, l'énergie d'activation a été trouvée à 3502 K, ce qui est plutôt proche de la valeur de l'énergie d'activation pour la relaxation α' la plus rapide.

III.3.5.b Corrélation entre les mesures DRX et les mesures diélectriques

Le processus de relaxation «bimodal» (α , α') peut être interprété en considérant le désordre structural lié à l'occupation statistique du site de l'atome de fluor. Ce désordre, a été identifié par diffraction des rayons X, il est lié à l'existence d'axes de symétrie binaire et ternaire autour desquels la molécule 1-F-adamantane peut effectuer des mouvements de réorientation qui se traduisent par des rotations de grandes amplitudes du dipôle moléculaire (voir figure III.15) contribuant ainsi à la variation de la permittivité diélectrique.

Probablement, comme cela a été indiqué à haute température pour la phase I, Bée and Amoureux [1983] des rotations autour de l'axe de symétrie moléculaire C-F sont également présentes, mais elles n'entraînent aucune variation du moment dipolaire et par conséquent ces mouvements ne peuvent pas être détectés par spectroscopie diélectrique.

Étant donné que la rotation d'une seule molécule autour d'un axe binaire ne peut pas se produire en raison de la contrainte stérique, le désordre observé doit résulter d'un mouvement hautement coopératif énergiquement coûteux. Sur cette base, nous attribuons la relaxation α primaire à des rotations autour de l'axe binaire, alors que la relaxation α' la plus rapide, ayant une énergie d'activation plus faible, est attribuée à des rotations autour de l'axe ternaire (voir figure III.15), car celles-ci sont caractérisées par une contrainte stérique inférieure dans les phases basses températures III et II.

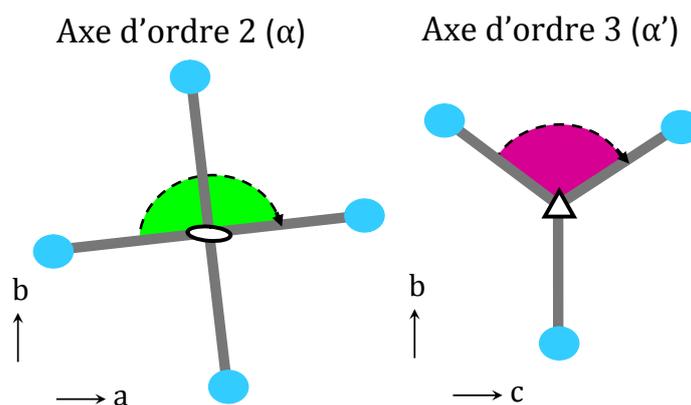


FIGURE III.15 – Projection de l'atome de fluor F représentant les rotations de 180° et 120° respectivement autour de l'axe binaire et de l'axe ternaire de la structure tétragonale.

Par ailleurs, le 1-F-adamantane étant une molécule rigide Kawai *et al.* [1991]; Legon *et al.* [2002], aucune relaxation «interne» associée à des changements de moments dipolaires intramoléculaires ne peut exister

dans la plage de fréquences analysée. Cela signifie que la relaxation β rapide (dont le temps de relaxation caractéristique est représenté sur la figure III.14) devrait être attribuée à une relaxation de type Johari-Goldstein (JG).

Ce processus implique uniquement des environnements locaux dans lesquels les molécules effectuent des mouvements de réorientation thermiquement activés à petits angles de manière homogène Stillinger [1995] ou des mouvements à la fois de rotation et de translation liés à l'existence « d'îlots de mobilité » dus aux inhomogénéités cristallines. Johari and Goldstein [1970]

Plusieurs arguments confirment notre hypothèse :

- Tout d'abord, il n'y a pas d'autres rotations moléculaires possibles le long d'autres axes de symétrie compatibles avec la symétrie du groupe d'espace des phases basse température (tétraogonales), en plus de celles donnant lieu aux relaxations α et α' .
- Deuxièmement, le nombre de molécules dans l'unité asymétrique est juste 1/4, de sorte que l'existence de la dynamique hétérogène apparaissant comme conséquence de différentes relaxations à partir de différentes molécules n'est pas possible. Zuriaga *et al.* [2009, 2012]

Le caractère (JG) de la relaxation peut dans certains cas être vérifié en comparant les données expérimentales avec les prédictions du Modèle de Couplage (MC), Ngai [2011] selon lequel le processus de relaxation (JG) devrait présenter un temps de relaxation très similaire comme le mouvement précurseur de la relaxation α principale.

Selon le MC, les temps de relaxation β_{JG} et α devraient être approximativement liés par l'équation :

$$\text{Log}(\beta_{JG}) = (1 - v\beta^{KWW})\text{Log}(\tau_c) + \beta^{KWW}\text{Log}(\tau_\alpha) \quad (\text{III.8})$$

Où τ_c est un temps de croisement de l'ordre de 2 ps.

On s'attend à ce que le MC se maintienne à haute température, c'est-à-dire au-dessus de la transition vitreuse. Malheureusement, le signal de la relaxation β_{JG} est assez faible (voir figure III.12), de sorte qu'il est difficile d'effectuer un ajustement fiable à des températures supérieures à la température de transition vitreuse T_g . On peut encore comparer la prédiction du modèle de couplage avec les données expérimentales proches de la température de transition vitreuse.

La figure III.14 montre bien que les valeurs calculées pour les temps de relaxation (JG) selon le modèle du couplage, utilisant les paramètres d'ajustement α ou α' , ne sont pas très éloignés des temps de relaxation β_{JG} expérimentaux, bien qu'une divergence soit observée. Des déviations analogues aux températures sous T_g ont été trouvées dans les cristaux vitreux et attribuées à l'état de non équilibre du système. Lunkenheimer *et al.* [2008]; Prevosto *et al.* [2004] En dessous de la température de transition vitreuse, la relaxation β_{JG} de la phase III suit, comme on le voit habituellement, une loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 919 K ($7,64 \pm 0,38$ kJ. mol⁻¹) et un facteur pré-exponentiel de $\tau_0(\beta) = 1,4 \cdot 10^{-9}$ s (voir la figure III.14).

Au dessus de la température de transition vitreuse, la situation est moins claire parce que la relaxation β_{JG} est généralement cachée par le processus voisin α . En outre, dans le cas présent, l'existence d'un épaulement (relaxation α') ajoute une difficulté supplémentaire.

III.4 Conclusion

Le polymorphisme du 1-fluoradamantane (1-F-adamantane) est étudié par différentes techniques. Ce composé présente une phase III tétragonale ($P\bar{4}2_1c$, $Z=2$, $Z'=1/4$) à basse température, une phase intermédiaire II ($P4_2/nmc$, $Z=2$, $Z'=1/4$), dont la transition III-II a été identifiée par des mesures de seconde harmonique et une phase haute température I ($Fm\bar{3}m$, $Z=4$, $Z'=1/8$) entre 222 K et la fusion.

La phase I possède un désordre statistique de l'atome de fluor, qui occupe huit positions correspondant aux différentes orientations dans la direction [111] du réseau cubique. La transition entre la phase I et la phase II est du premier ordre. Cette transition provoque une diminution au niveau du désordre statistique de l'atome de fluor dans la phase II est réduit à quatre sites équivalents possibles avec un taux d'occupation (0,25). La transition entre la phase II et la phase III est de second ordre. Celle-ci garde le même taux de désordre dans la phase III avec une légère rotation de la molécule (une rotation de l'angle entre la projection dans le plan (a,b) du dipôle C-F et l'axe cristallographique a ou b de $6,8^\circ$ à $T = 90\text{K}$).

La dynamique des deux phases a été caractérisée par spectroscopie diélectrique. Grâce à la partie imaginaire de la permittivité diélectrique, nous avons montré l'existence d'une relaxation α coopérative bimodale (α et α'), révélant clairement l'existence de deux processus réorientationnels intrinsèques différents liés à l'échange de l'atome de fluor sur les quatre sites. La relaxation α , la plus lente ($\tau = 100$ s) gèle à 92 K, tandis que la relaxation α' , plus rapide gèle à 86 K. En plus des principales relaxations α et α' , il apparaît une relaxation secondaire β à basse température possédant les caractéristiques d'une relaxation Johari-Goldstein.

Chapitre IV

Polymorphisme et étude vibrationnelle du 1-adamantaneméthanol

Sommaire

IV.1 Introduction	62
IV.2 Résultats et discussions	62
IV.2.1 Analyse thermique à pression normale	62
IV.2.2 Analyse thermique à haute pression	63
IV.2.3 Analyse cristallographique	65
IV.2.4 Évolution des paramètres de maille en fonction de la température	68
IV.2.5 Paramètre d'ordre de la transition (II-I)	72
IV.2.6 Étude vibrationnelle	74
IV.3 Conclusion	84

IV.1 Introduction

Ce chapitre traite le polymorphisme du 1-CH₂OH-adamantane (1-adamantaneméthanol, C₁₁H₁₈O) ainsi que les mécanismes des transitions de phases solide-solide observées. Les structures des différentes phases ont été déterminées et comparées pour la première fois. La molécule du 1-CH₂OH-adamantane découle de la molécule de l'adamantane tout en substituant un atome d'hydrogène H par un méthanol (CH₂OH) (voir figure IV.1). Le matériau étudié provient de chez Sigma-Aldrich avec un taux de pureté de 99%; il a une masse molaire égale à 166,25 g.mol⁻¹. A la température ambiante le 1-CH₂OH-adamantane se présente sous forme de poudre blanche. Notons que toutes les mesures ont été réalisées sur des échantillons ayant subi une purification par sublimation sous vide à 323 K (voir II.1.2).

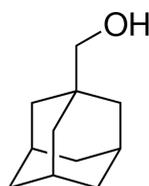


FIGURE IV.1 – Structure de la molécule du 1-adamantaneméthanol.

Pour mener à bien cette étude, nous avons eu recours à des mesures thermiques, des mesures par diffraction X et enfin des mesures Raman.

IV.2 Résultats et discussions

IV.2.1 Analyse thermique à pression normale

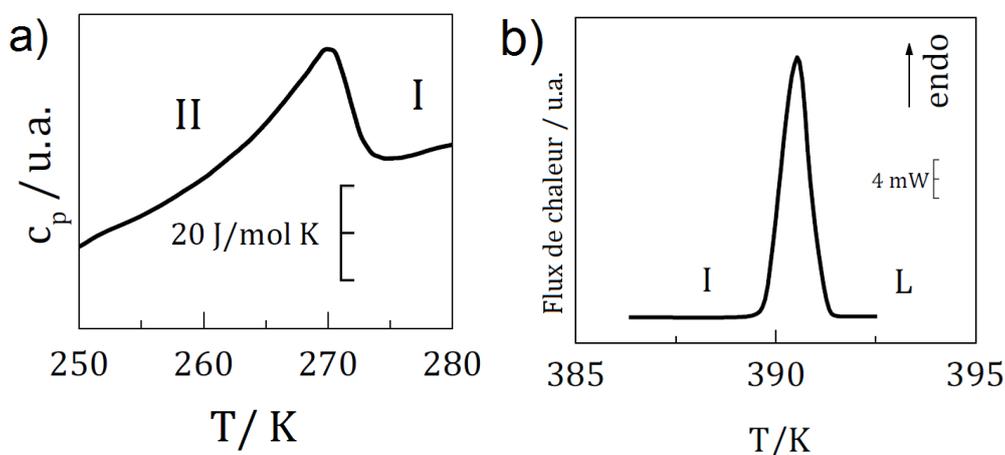


FIGURE IV.2 – Thermogrammes (DSC) pour les transitions endothermiques : a) Transition solide-solide, variation du C_p , b) Transition solide-liquide, variation de l'enthalpie.

Les mesures réalisées entre 250 K et la fusion du matériau révèlent l'existence de deux transitions (II-I) et (I-L). Le thermogramme relatif à la transition (II-I) (figure IV.2-a) montre un pic endothermique large et de faible amplitude qui atteint son sommet vers 272 K. Cette mesure a été réalisée à l'aide d'une analyse enthalpique différentielle modulée. La forme du signal suggère le caractère second ordre de la transition. La figure IV.2-b montre un pic endothermique correspondant à la fusion de la phase I. La température de fusion obtenue est $T = 389,5 \pm 0,4$ K, avec une enthalpie de $20,5 \pm 0,4$ kJ.mol⁻¹.

IV.2.2 Analyse thermique à haute pression

L'étude thermodynamique des transitions a été complétée par l'analyse thermique en fonction de la pression (0-300 MPa). Des exemples de thermogrammes obtenus à différentes pressions sont réunis à la figure IV.3. Les signaux relatifs à la transition solide-solide sont dans la figure IV.3-a et ceux correspondant à la fusion sont montrés dans la figure IV.3-b. La figure IV.4 donne le diagramme pression-température obtenu à partir de ces mesures.

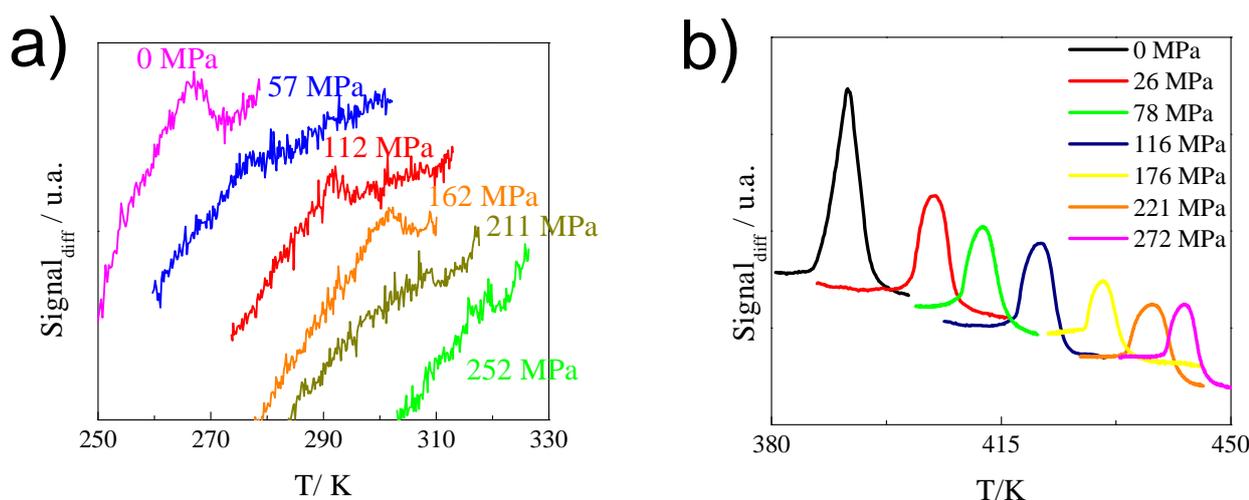


FIGURE IV.3 – Exemples de courbes d'analyse thermique différentielle pour différentes pressions, a) Pour la transition II-I, b) Pour la fusion.

Nous remarquons que l'évolution de la transition (II-I) en fonction de la pression suit une droite ayant pour équation :

$$T = a.p + T_0 \quad (\text{IV.1})$$

avec $a = 0,203 \pm 0,004$ K.MPa⁻¹ et $T_0 = 272,27 \pm 0,69$ K.

Pour la fusion (I-L), la ligne de transition est légèrement courbée (la pente (dT/dP) diminue à pression croissante).

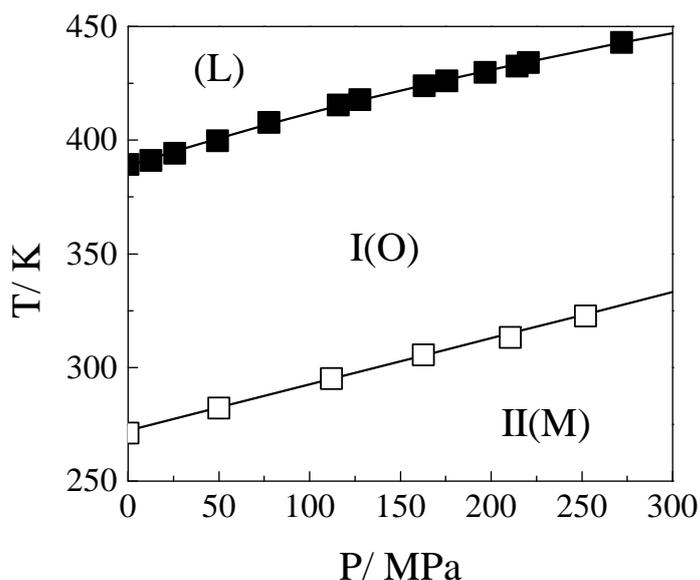


FIGURE IV.4 – Diagramme de phase Pression-Température obtenu à partir des courbes (ATD) à haute pression : transitions solide-solide (□) et fusion (■) en fonction de la pression.

Nous avons utilisé l'équation d'Anderson-Anderson Andersson and Andersson [1998] afin de faire l'ajustement des points expérimentaux (équation IV.2).

$$T = k_1 \left(1 + \left(\frac{k_2}{k_3} \right) \cdot p \right)^{\frac{1}{k_2}} \quad (\text{IV.2})$$

avec $k_1 = 388,6 \pm 0,4$ K, $k_2 = 4,9 \pm 0,6$ et $k_3 = 1487 \pm 68$ MPa.

A partir de l'équation IV.2, et pour $p \rightarrow 0$, on peut déterminer $\left(\frac{dT}{dp} \right) = \left(\frac{k_1}{k_3} \right) = 0,261 \pm 0,012$ K.MPa⁻¹. L'équation de Clausius-Clapeyron (IV.3) reliant la variation du volume à la température de fusion s'écrit :

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta S} = \frac{T \Delta V}{\Delta H} \quad (\text{IV.3})$$

où ΔS et ΔH sont respectivement, l'entropie et l'enthalpie de la fusion (I-L).

Cette équation (IV.3), permet donc de déduire la valeur de la variation du volume à la température de fusion : ($\Delta \nu = \nu_L - \nu_s = 13,8 \pm 0,6$ cm³.mol⁻¹). Une telle variation de volume correspond à un changement de volume relatif $\frac{\nu_L}{\nu_s} = 1,09 \pm 0,05$ avec $\nu_s = 152,7$ cm³.mol⁻¹. Notons que le volume de la phase solide (I) est obtenu à la température de fusion par extrapolation des valeurs expérimentales déterminées par diffraction des rayons X. Ce changement de volume est en accord avec les valeurs obtenues pour de nombreux systèmes organiques, pour lesquels $\frac{\nu_L}{\nu_s} = 1,10 \pm 0,07$. Barrio *et al.* [2012] Les résultats présentés dans le tableau IV.1 montrent que la pente dT/dp de l'équilibre I-L n'est pas très différente de celles obtenues pour des phases orientationnellement désordonnées. Cependant la variation d'entropie à la fusion, égale à 6,3R, indique que la phase I n'est pas orientationnellement désordonnée.

TABLE IV.1 – Paramètres thermodynamiques de la fusion (I-L) pour quelques dérivés de l’adamantane.

Matériau	(dT/dp) K.MPa ⁻¹	(ΔV) cm ³ .mol ⁻¹	réf
2-bromoadamantane	0,243 ±0,006	10,56 ±0,60	Negrier <i>et al.</i> [2014b]
2-adamantanone	0,171±0,033	-	Negrier <i>et al.</i> [2014a]
1-adamantaneméthanol	0,261±0,012	13,8±0,60	Notre travail
1-bromoadamantane	0,268 ±0,019	-	Barrio <i>et al.</i> [2017]

IV.2.3 Analyse cristallographique

Des mesures de diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre en fonction de la température ont été effectuées de 90 K jusqu’à 270 K dans la phase basse température (phase II) et de 275 K jusqu’à 360 K dans la phase haute température (phase I), les données ont été collectées tous les 30 K et tous les 5 K près de la transition II-I.

IV.2.3.a Phase haute température

La structure de la phase I a été résolue à partir des données haute résolution de diffraction des rayons X sur monocristal à 275 K. La phase I est orthorhombique, de groupe d’espace Pnm et $Z = 12$ molécules par maille, avec deux molécules indépendantes. Une molécule est en position générale et l’autre est positionnée systématiquement sur un miroir, il vient alors que $Z' = 1,5$ (figures IV.5-a) et IV.5-c)). Cette phase orthorhombique présente un désordre statistique concernant l’atome d’hydrogène lié à l’atome d’oxygène. Ce désordre est donc dû au positionnement de la molécule sur le miroir. Pour mettre en évidence ce désordre, les atomes d’hydrogène dont le taux d’occupation est de 0,5 sont représentés par des cercles verts et roses dans la figure IV.5. La cohésion de la structure est assurée respectivement, par des liaisons hydrogène et des interactions de type van der Waals (figure IV.5-a)). La figure IV.6-a) montre l’arrangement des liaisons hydrogène dans la phase I à 275K. La structure consiste en un réseau de liaisons hydrogène en trois dimensions reliant des molécules le long de l’axe b (figure IV.5-a)) de telle manière que les dipôles O-H...O de 6 molécules impliquées forment un arrangement hexagonal dans le plan a, c (figure IV.6-a)). Les distances intermoléculaires O...O de la liaison hydrogène sont comprises entre 2.628 Å et 2.644 Å et les angles O-H...O vont de 154° à 158° pour les deux molécules indépendantes (voir Tableau IV.2). Ces résultats reflètent des liaisons hydrogène fortes. L’existence d’un miroir implique que la liaison hydrogène liée à l’oxygène est désordonnée et que les atomes d’hydrogène attachés à l’atome d’oxygène ont un facteur d’occupation de 0,5. Ces interactions fortes sont cohérentes avec la valeur élevée du changement d’entropie de fusion, $(6,34 \pm 0,13)R$, c’est-à-dire beaucoup plus élevée que la valeur caractéristique de $2,5R$ établie par Timmermans Timmermans [1961] comme borne supérieure pour des phases (plastiques) désordonnées orientationnellement.

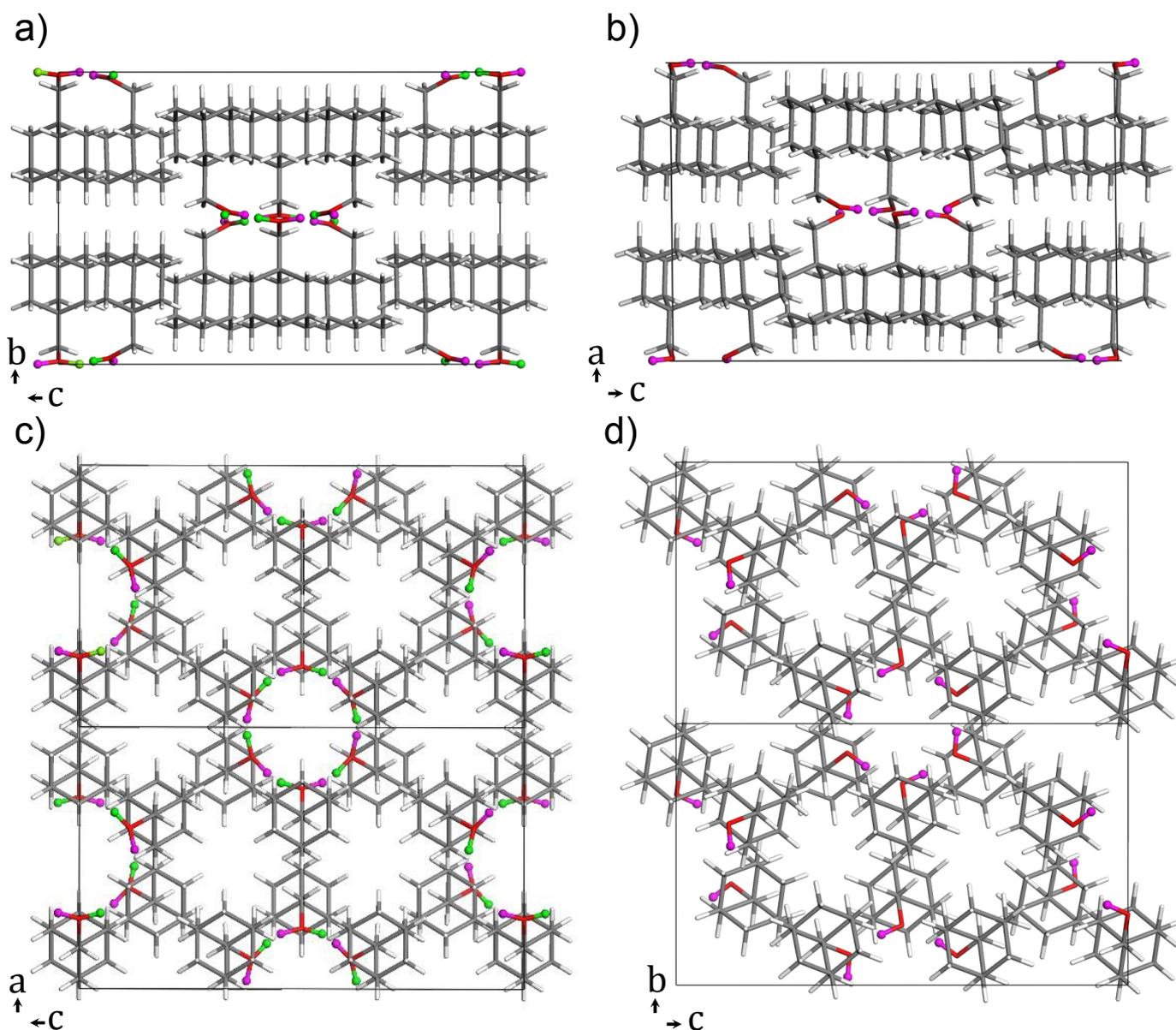


FIGURE IV.5 – Structures cristallines du 1-adamantaneméthanol : phase I à 275 K (panneaux de gauche, a) le long de a et c) le long de b), la phase II à 90 K (panneaux de droite, b) le long de b et d) le long de a).

IV.2.3.b Phase basse température

Lors du refroidissement de la phase I vers la phase II, le monocristal est systématiquement endommagé. La structure de la phase II a été déterminée par diffraction des rayons X sur poudre. La mesure a été effectuée à 90 K, elle mène à une phase qui cristallise dans le système monoclinique. L'analyse des extinctions systématiques a permis de proposer le groupe d'espace $P2_1/n$ et un nombre de molécules par maille $Z = 12$, compatible avec une valeur appropriée de la densité et avec la continuité du volume à la transition II-I. Les spectres calculé et mesuré sont superposés dans la figure IV.7. Le facteur d'accord final entre les spectres calculé et mesuré est de 4,69 %.

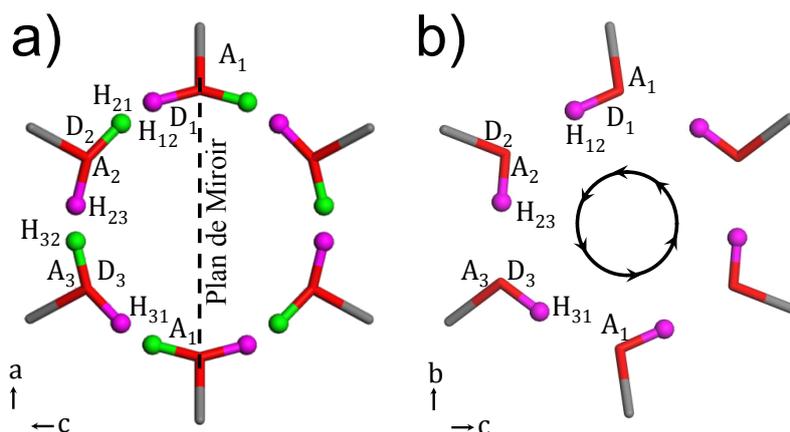


FIGURE IV.6 – Les figures a) et b) décrivent le schéma de liaison hydrogène intermoléculaire pour les phases I (le long de b) et II (le long de a), respectivement. A et D indiquent le caractère accepteur et donneur des atomes d'oxygène.

TABLE IV.2 – Angles de liaison hydrogène (O-H...O) et distances (O...O) pour les deux phases I (à 275K) et II (à 90K) du 1-adamantaneméthanol.

Phase	Angles O-H...O	(°)	Distances O...O	(Å)
I	D ₁ -H ₁₂ ...A ₂	154	D ₁ ...A ₂	2,628
	D ₂ -H ₂₁ ...A ₁	157	D ₂ ...A ₁	2,628
	D ₃ -H ₃₂ ...A ₂	158	D ₃ ...A ₂	2,644
II	D ₁ -H ₁₂ ...A ₂	172	D ₁ ...A ₂	2,587
	D ₂ -H ₂₃ ...A ₃	171	D ₂ ...A ₃	2,604
	D ₃ -H ₃₁ ...A ₁	168	D ₃ ...A ₁	2,725

Le spectre de diffraction X calculé, à partir des positions atomiques et des paramètres de maille, reproduit convenablement le spectre expérimental, en particulier, dans le domaine des pics intenses entre 8° et 75° en 2θ . La représentation de la structure obtenue pour la phase II est montrée sur la figure IV.5-b) et IV.5-d) (dans ces figures, les atomes d'hydrogène sont représentés par des cercles roses). D'une façon générale, la structure de la phase II est assez similaire à celle de la phase I, avec la différence évidente de la rupture du plan de miroir. L'arrangement des liaisons hydrogène pour la phase II à 90K est décrit dans la figure IV.6-b. Les distances de la liaison hydrogène O...O sont plus courtes dans la phase II que dans la phase I. Elles sont de 2,587Å et de 2,604Å, avec des angles O-H...O variant entre 172° et 171° , pour les trois molécules indépendantes (Tableau IV.2), indiquant des interactions intermoléculaires légèrement plus fortes que celles observées dans la phase haute température.

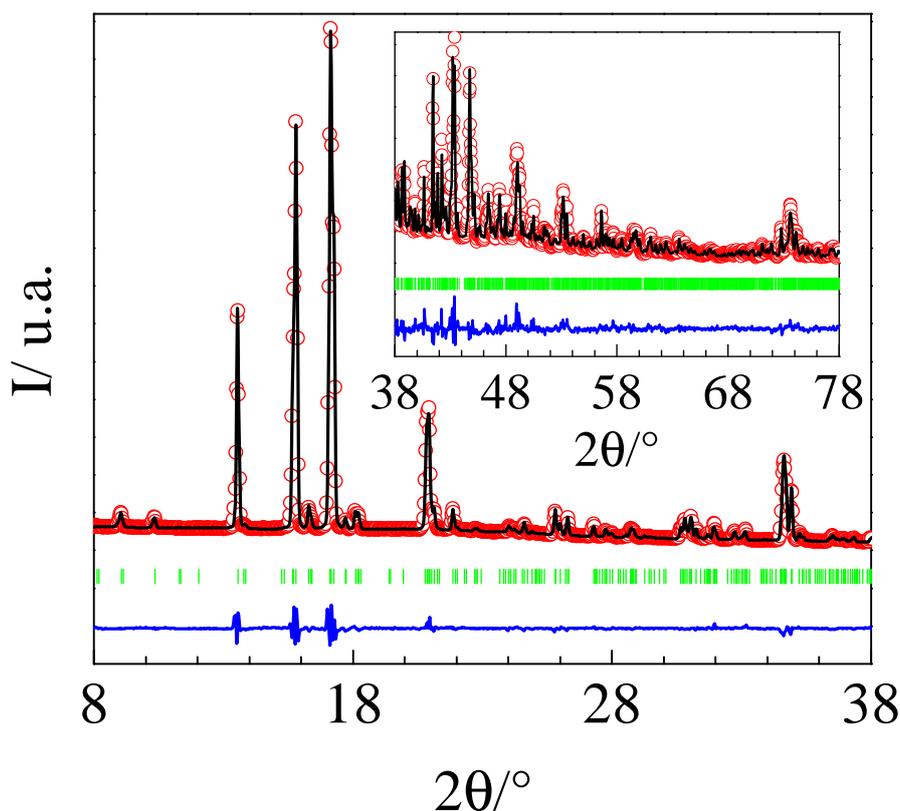


FIGURE IV.7 – Superposition de diagramme de diffraction X : expérimental (cercles rouges), calculé après affinement Rietveld (ligne noire), différence entre les deux (ligne bleue) et les positions des réflexions de Bragg (tiret verticaux) pour la phase monoclinique II de 1-adamantaneméthanol à 90 K de groupe d'espace $P2_1/n$. L'insertion correspond aux données entre 38° et 78° (amplifiées par un facteur 10).

IV.2.4 Évolution des paramètres de maille en fonction de la température

Afin d'analyser les interactions intermoléculaires, nous avons calculé le tenseur de dilatation thermique isobare. Salud *et al.* [1998]; Tamarit *et al.* [2000]; Negrier *et al.* [2002] Pour cela, l'évolution des paramètres de maille en fonction de la température a été étudiée entre 90 K et 360 K (tableau IV.3).

La variation des paramètres de maille en fonction de la température est représentée dans les figures IV.8-a à IV.8-d. Pour des raisons de cohérence dans l'évolution des paramètres, nous présentons a_{II} avec b_I et b_{II} avec a_I . La continuité dans la variation des paramètres et du volume en fonction de la température (figure IV.8) suggère une transition du second ordre sans aucun changement de volume. Ce résultat est en accord avec les mesures thermodynamiques développées ci-dessus. L'évolution des paramètres et du volume de la maille élémentaire en fonction de la température a été modélisée par des polynômes d'ordre 3 dont les coefficients (p_1 , p_2 et p_3) ont été ajustés par une méthode standard des moindres carrés. Les coefficients de ces polynômes sont rassemblés dans le tableau IV.4.

TABLE IV.3 – Paramètres des mailles en fonction de la température du 1-adamantaneméthanol : phase II monoclinique (groupe d'espace $P2_1/n$, $Z = 12$) et phase I orthorhombique ($Pnmm$, $Z = 12$).

Phase	T/K	a/Å	b/Å	c/Å	$\beta/^\circ$
II	90	13,0777(5)	11,2871(5)	19,3807(8)	90,494(3)
	120	13,0857(6)	11,3027(5)	19,4087(9)	90,471(3)
	150	13,0952(5)	11,3180(5)	19,4431(8)	90,437(3)
	180	13,1077(6)	11,3397(5)	19,4836(9)	90,416(2)
	200	13,1144(6)	11,3527(5)	19,5079(9)	90,388(2)
	220	13,1233(6)	11,3712(5)	19,5402(9)	90,350(2)
	240	13,1287(7)	11,3903(6)	19,5797(10)	90,307(2)
	250	13,1305(7)	11,4019(6)	19,6040(11)	90,275(3)
	255	13,1311(7)	11,4088(6)	19,6154(11)	90,261(3)
	260	13,1309(7)	11,4151(6)	19,6341(11)	90,227(3)
	265	13,1265(7)	11,4209(6)	19,6458(11)	90,192(3)
	270	13,1235(7)	11,4295(6)	19,6597(11)	90,112(3)
	I	275	11,4355(6)	13,1257(7)	19,6827(10)
280		11,4388(5)	13,1295(7)	19,6912(9)	90
290		11,4472(5)	13,1383(6)	19,7101(9)	90
300		11,4551(5)	13,1463(6)	19,7273(9)	90
320		11,4744(5)	13,1652(6)	19,7634(9)	90
340		11,4981(5)	13,1834(6)	19,8059(9)	90
360		11,5161(5)	13,1965(6)	19,8524(9)	90

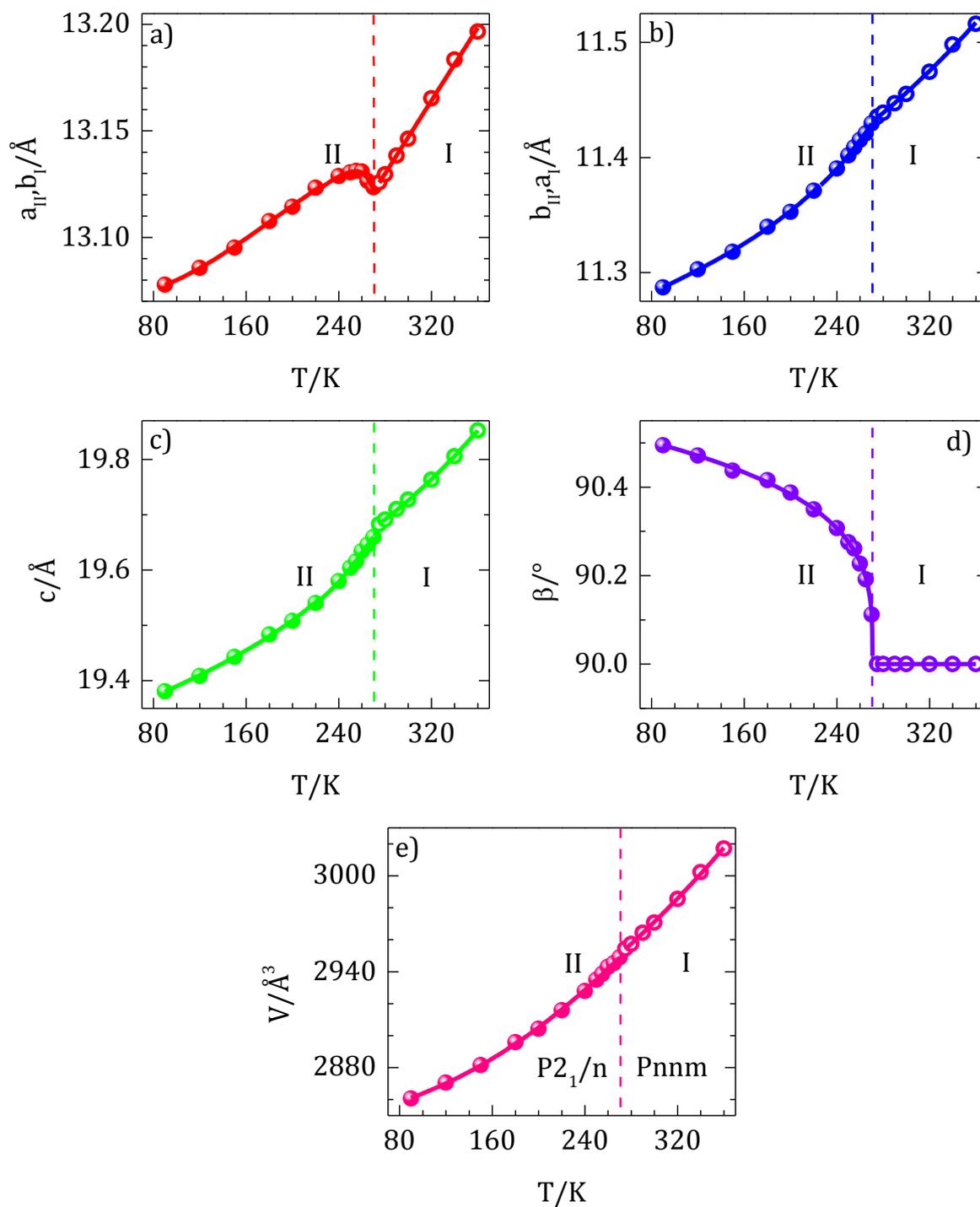


FIGURE IV.8 – Variation des paramètres de maille et du volume du 1-adamantaneméthanol en fonction de la température pour les phases II (cercles pleins) et I (cercles vides). Les lignes correspondent aux ajustements polynomiaux (voir tableau IV.4). Les lignes pointillées verticales indiquent la transition II-I.

Les tenseurs de dilatation thermique sont représentés dans la figure IV.9 pour trois températures (180K, 265K et 320K). Pour la phase monoclinique, le tenseur est défini par les coefficients principaux α_1 , α_2 et α_3 et un angle entre la direction principale et l'axe cristallographique b, alors que pour la phase orthorhombique, les vecteurs propres coïncident avec les axes cristallographiques.

La figure IV.9-d montre les variations des valeurs propres en fonction de la température pour les deux phases. Bien que les liaisons hydrogène soient principalement dans le plan (bc), la dilatation thermique révèle des interactions plus fortes dans la direction α_1 (direction «dure») proche de a, où se retrouvent même des valeurs négatives (contraction). La direction "douce", c'est-à-dire, la direction d'interaction la plus faible (α_3), se trouve dans le plan (001). Une telle direction dans la phase II devient plus faible lorsqu'on s'approche de la transition II-I.

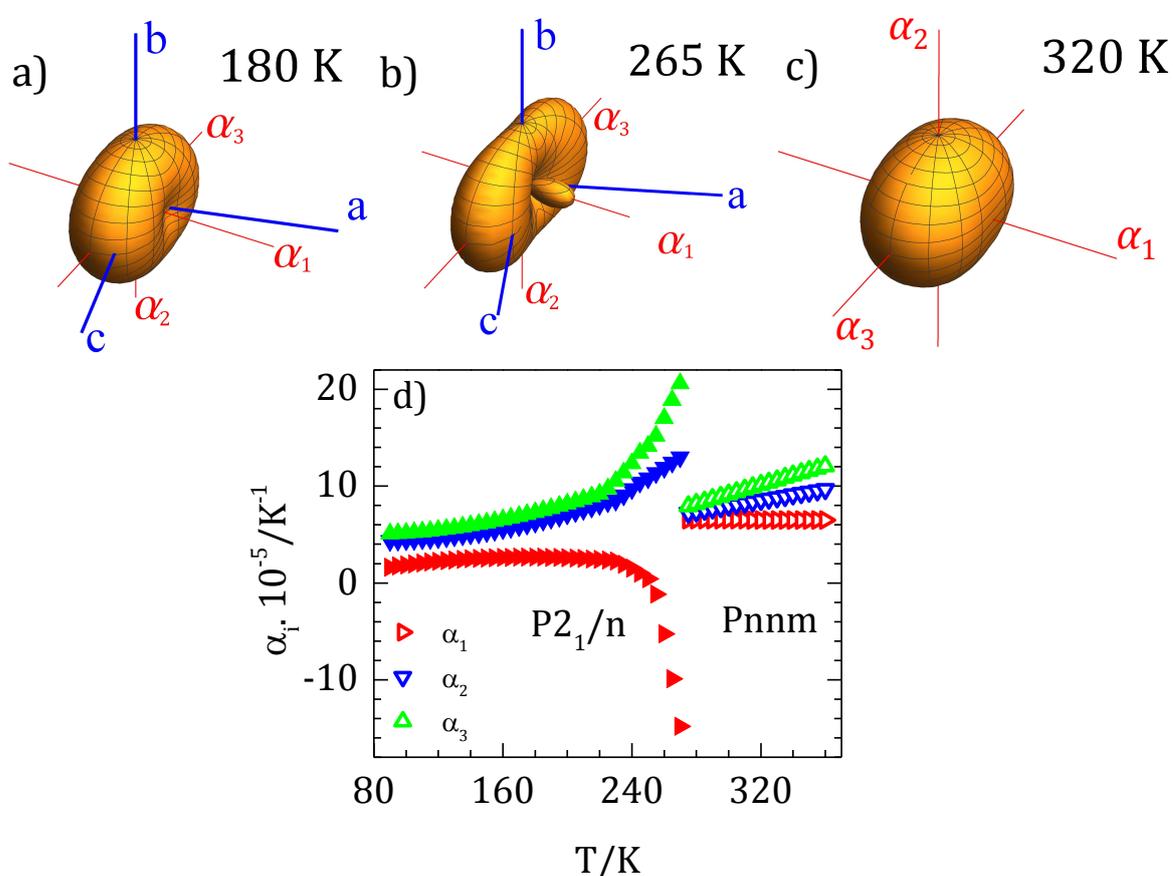


FIGURE IV.9 – Tenseurs de dilatation thermique du 1-adamantaneméthanol pour la phase monoclinique $P2_1/n$ a) A 180K et b) A 265K et, pour la phase orthorhombique $Pnmm$ c) A 320K. d) Valeurs propres α_i des phases orthorhombique (symboles vides) et monoclinique (symboles pleins) en fonction de la température.

TABLE IV.4 – Coefficients des équations polynomiales $p = p_0 + p_1T + p_2 T^2 + p_3T^3$ (T en K, p en Å et en degrés pour paramètre β) auxquelles les paramètres de maille des phases monoclinique (II) et orthorhombique (I) ont été ajustés en fonction de la température ; R est le facteur de fiabilité.

Phase	Paramètres	T/K	p_0	$p_1 \cdot 10^3$	$p_2 \cdot 10^5$	$p_3 \cdot 10^8$	R.10 ⁵
II	a/Å	90-225	13,077	-0,27	0,36	-0,65	4
		225-255	13,674	-8,63	4,24	-6,61	10
		255-270	16,700	-49,91	22,67	-33,72	5
	b/Å	90-225	11,239	0,63	-0,17	0,73	6
		225-255	10,793	7,04	-3,22	5,52	9
		255-270	11,480	-1,89	0,62		5
	c/Å	90-225	19,286	1,22	-0,31	1,28	8
		225-255	18,401	14,71	-7,08	12,48	7
		255-270	19,140	0,97	0,36	-	8
	$\beta/^\circ$	90-225	90,493	0,41	-0,48	-	5
		225-255	92,528	-29,95	14,61	-24,95	4
		255-270	33,050	578,43	-188,09	193,10	6
I	a/Å	275-360	11,335	-0,10	0,17	-	11
	b/Å	275-360	12,890	0,85		-	9
	c/Å	275-360	19,627	-1,15	0,49	-	5

IV.2.5 Paramètre d'ordre de la transition (II-I)

La figure IV.8-d) indique une variation continue de l'angle β lors du refroidissement de la phase I à la phase II. Le paramètre d'ordre décrivant l'évolution de cet angle peut se mettre sous la forme suivante :

$$\eta(T) = \eta_0 + (\beta(T=0) - 90^\circ) \left[1 - \frac{T}{T_c}\right]^\gamma \quad (\text{IV.4})$$

Où $\eta_0 = 90^\circ$ est l'angle orthorhombique de la phase I, $\beta(T=0)$ est l'angle β à $T = 0$ K, T_c est la température de transition critique et γ est l'exposant critique. Un ajustement de l'équation (IV.4) donne lieu à :

- $T_c = 270,71 \pm 0,18\text{K}$, valeur proche de celle obtenue par l'analyse thermique.
- $\gamma = 0,269 \pm 0,004$, proche de la prédiction théorique du modèle 3D-Ising, 0,33. Pelissetto and Vicari [2002].

Cette transition de phase ordre-désordre peut être interprétée microscopiquement par le désordre de l'atome H lié à l'atome O. Ce dernier, situé sur le miroir, possède un facteur d'occupation de 50% (des deux côtés du plan miroir, figure IV.6-a)). Ainsi, lors du refroidissement de la phase I, la différence du facteur d'occupation entre les deux sites de l'atome H augmenterait comme décrit dans la figure IV.6-b). En effet, à 90 K, température la plus basse à laquelle la structure a été résolue, le facteur d'occupation d'un des sites (atome rose) est proche de 1 (le facteur d'occupation de l'atome en vert ayant une valeur nulle) et les valeurs des angles des liaisons hydrogène sont proches de 180° (les flèches dans la figure IV.6-b) indiquent la

direction la plus probable des directions de Donneur, Accepteur). Ainsi la diminution du paramètre d'ordre liée à l'augmentation de la température (figure IV.10) s'accompagnerait d'une augmentation de la «symétrisation» du facteur d'occupation de l'atome H du groupe hydroxyle pour atteindre des valeurs égales à 50% à $T=T_c$. Ainsi, à cette température, un plan de symétrie apparaît (miroir) conduisant à une symétrie orthorhombique Pnmm et par conséquent à un angle $\beta=90^\circ$.

Remarque : Des transitions de phase de second ordre dans des cristaux organiques avec des liaisons hydrogène ont été récemment décrites Chantrapromma *et al.* [2006]; Ye *et al.* [2010]; How *et al.* [2005]; un modèle basé sur la théorie de Landau utilisant l'expansion de l'énergie libre a été proposé Fun *et al.* [2003]; Rosli *et al.* [2009].

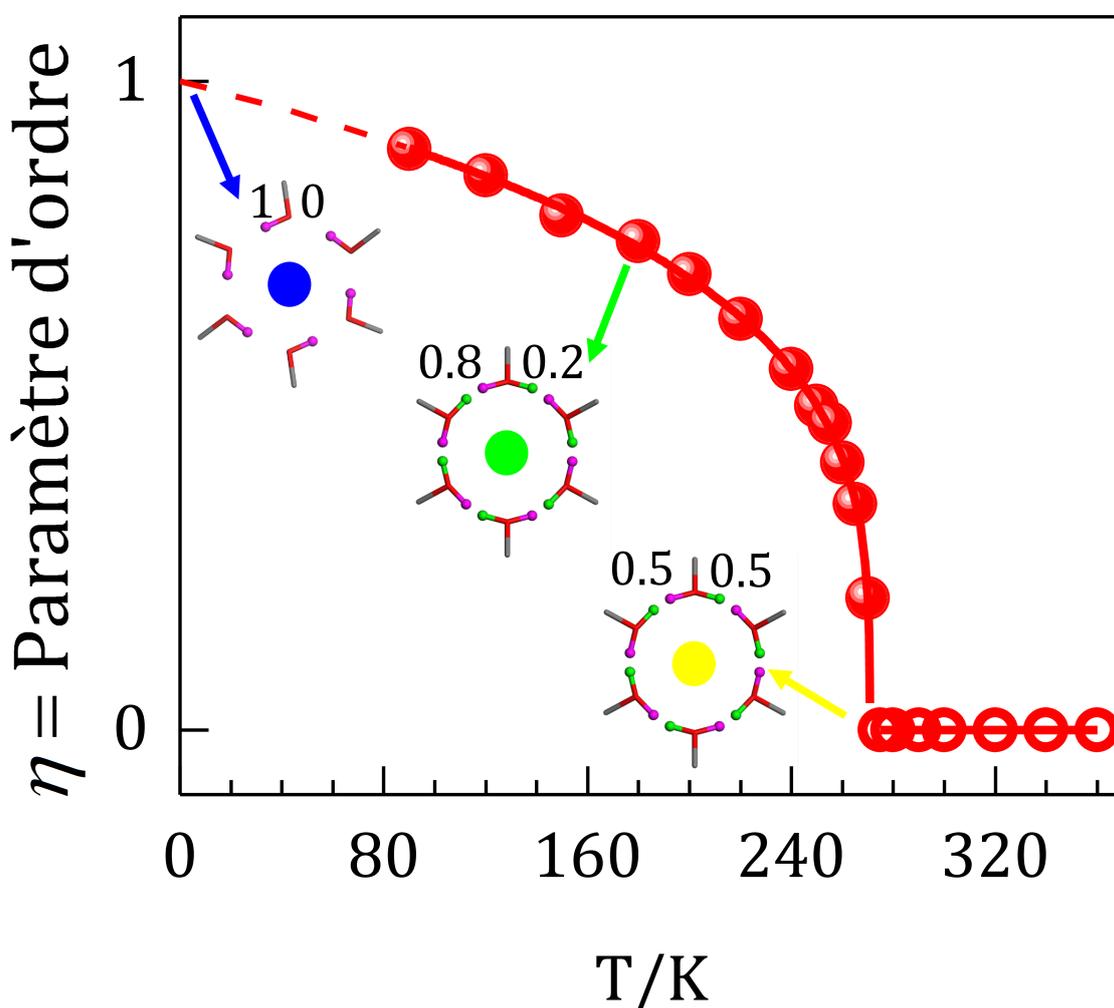


FIGURE IV.10 – Paramètre d'ordre η en fonction de la température pour la phase II monoclinique (cercles pleins) et la phase orthorhombique I (cercles vides). La ligne correspond à l'ajustement selon l'équation (IV.4). Les images le long de la courbe du paramètres d'ordre représentent des schémas de la liaison hydrogène indiquant le taux d'occupation de l'hydrogène du groupe -OH. Ben Hassine *et al.* [2015]

IV.2.6 Étude vibrationnelle

Afin de mieux comprendre les mécanismes transitionnels précédemment évoqués pour la transition ordre-désordre II-I vers 272K, une étude vibrationnelle complémentaire a été réalisée. Les modes de vibration ont été examinés par spectroscopie Raman polarisée entre (0-4000 cm^{-1}) sur des microcristaux orientés en fonction de la température allant de 93 K jusqu'à 313 K.

IV.2.6.a Identification des modes de vibration

La figure IV.11 montre deux spectres Raman entre (0-4000 cm^{-1}) enregistrés à 93 K avec deux polarisations différentes HH (XX horizontale) et VV (XY verticale) d'un monocristal du 1-adamantaneméthanol.

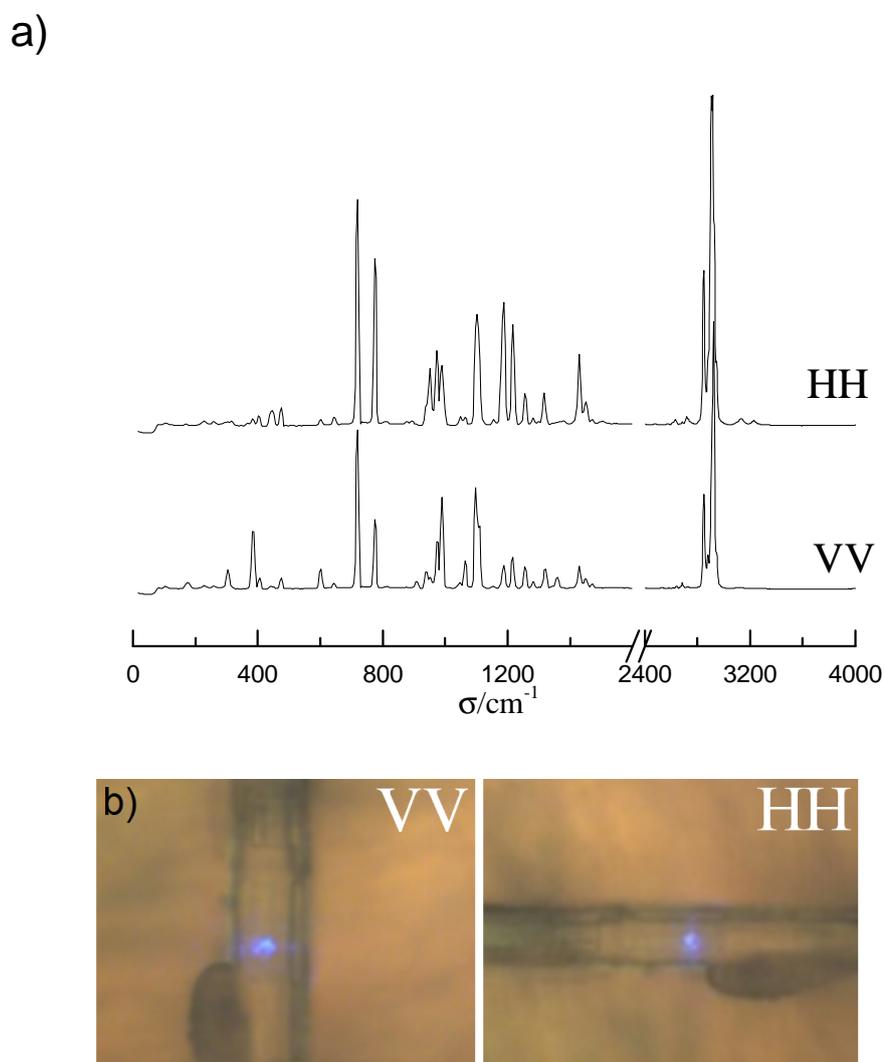


FIGURE IV.11 – a) Spectres Raman entre (0-4000 cm^{-1}) à 93K pour deux configurations différentes de la polarisation du monocristal (HH) et (VV) présentées en b).

Nous avons procédé à un calcul théorique ab-initio afin de déterminer les fréquences des différents modes de vibration dans le 1-adamantaneméthanol. Ce calcul a été réalisé à l'aide d'un programme (GAUSSIAN) basé sur la méthode de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la base (LanL2DZ) Gaussian-98 [1998].

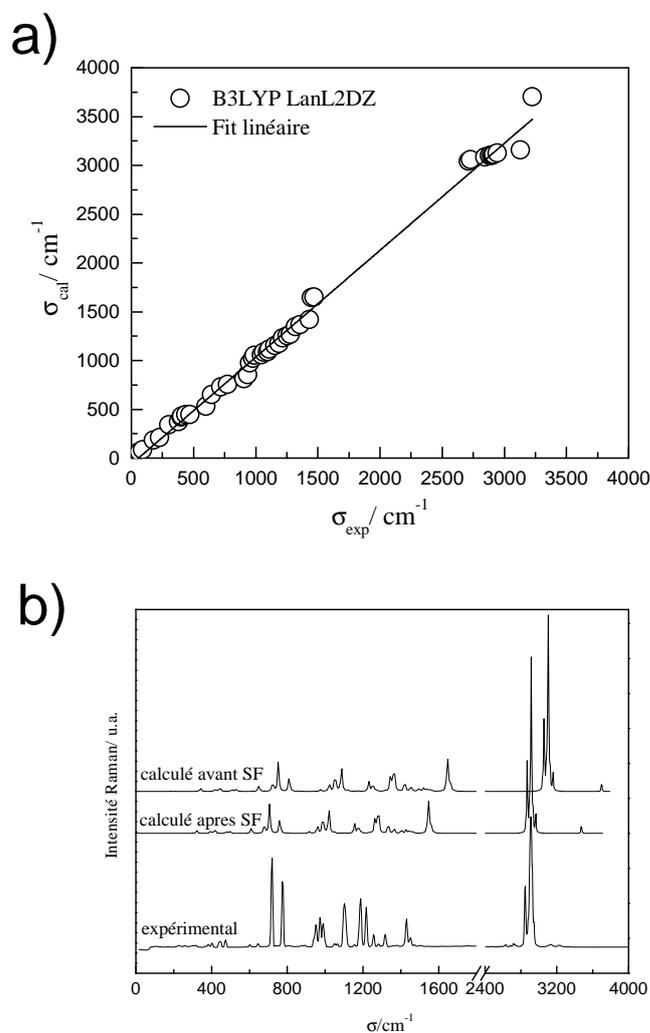


FIGURE IV.12 – a) Fréquences calculées (B3LYP-LanL2DZ) en fonction des fréquences expérimentales (Raman), b) Spectres Raman : calculés (avant et après considération du scale factor SF) et expérimental entre (0-4000 cm^{-1}).

Le calcul théorique est généralement effectué en phase gazeuse (molécule libre). Il aboutit dans ce cas à des fréquences de vibration plus grandes que les fréquences obtenues expérimentalement en phase solide (structure cristalline). Nous avons cherché à faire un calcul plus représentatif de la phase solide basse température monoclinique. Pour cela, nos calculs ont été développés avec deux molécules parmi trois en utilisant leurs positions atomiques à partir du fichier CIF de la structure à basse température (Phase II).

Afin d'obtenir une meilleure corrélation entre les valeurs expérimentales et le spectre calculé par DFT, il est nécessaire d'appliquer un facteur d'échelle aux fréquences calculées.

La valeur du facteur correctif est extrêmement variable compte tenu qu'elle dépend de la méthode de calcul utilisée, des atomes présents dans la molécule et parfois même du type de vibration envisagé.

La valeur du facteur correctif à appliquer est calculée à partir de la pente du fit linéaire de la courbe des fréquences théoriques en fonction des fréquences expérimentales (figure IV.12-a); elle est égale à 0,94 ("Scale Factor" = 1/Pente). La figure IV.12-b montre la superposition du spectre Raman calculé avant et après le terme correctif et du spectre expérimental.

Nous remarquons une bonne corrélation entre les fréquences expérimentales et celles calculées après l'utilisation du terme correctif ce qui permet de faciliter l'attribution des pics observés sur le spectre Raman expérimental. Cette attribution est réalisée à l'aide du logiciel j-mol Jmol [2012] qui permet de visualiser, d'identifier les modes de vibrations et de décrire le type de mouvement auquel sont assujettis les atomes impliqués par cette vibration. Le tableau IV.5 rassemble les fréquences calculées et expérimentales, les intensités Raman et l'attribution des modes de vibration du 1-adamantaneméthanol.

Dans la suite, nous focalisons notre analyse sur les modes de vibration -OH et leurs évolutions en fonction de la température, ces derniers interviennent dans la transition de phase II-I observée vers 272K. La figure IV.13 réunit l'ensemble des différents modes de vibration (-OH) existant pour le 1-adamantaneméthanol. Sur cette figure nous donnons les fréquences calculées et les mouvements de vibrations associés principalement aux liaisons (O-H).

IV.2.6.b Évolution des modes de vibration (-OH) en fonction de la température

Après avoir identifié les différents modes de vibration (-OH), nous avons cherché à suivre leurs évolutions en fonction de la température en effectuant des mesures Raman entre 93K-313K.

La figure IV.14 montre deux spectres Raman : à basse température (93K, phase II) et à haute température (313K, phase I). Nous distinguons dans les deux spectres des variations remarquables pour certains modes de vibrations dont la plupart sont des modes associés à la liaison (O-H). Les fréquences concernées sont : 177 cm^{-1} , 302 cm^{-1} , 1110 cm^{-1} et 3129 cm^{-1} .

Une déconvolution systématique des spectres a été effectuée pour extraire correctement les données expérimentales (nombre d'onde, intensités et largeur à mi-hauteur) et suivre leur évolution en fonction de la température. Cette analyse a été réalisée au moyen du programme LabSpec5 qui permet la modélisation des spectres expérimentaux en s'appuyant sur une combinaison de deux fonctions de type Gaussien-Lorentzien. Dans la figure IV.15, nous avons représenté les spectres Raman enregistrés en fonction de la température sur différentes régions de fréquence relatives aux modes de vibration -OH. Nous avons détecté plusieurs changements importants près de la température de la transition de phase (vers 272 K).

TABLE IV.5 – Fréquences calculées et expérimentales, intensités Raman et attribution des modes de vibration du 1-adamantaneméthanol.

Fréquences expérimentales (σ_i)	Fréquences calculées avant SF (σ_i)	Fréquences calculées après SF (σ_i)	Intensités calculées (S_i)	Attribution
24,9	22	20,65	100	Mode externe
27,6	–	–		
43,8	–	–		
59,9	58	54,45	9	
65,3	65	61,02	0,4	
92,2	85	79,80	0,6	
169,4	–	–		
177,4	182	170,87	1,0	Wagging (O-H)
227	210	197,16	1,3	
258,8	–	–		
301,7	342	321,10	10	
380,4	370	347,39	1,2	Rocking (CH ₂)
385,6	–	–		
402	419	393,39	6,5	
406	430	403,72	0,3	
440,4	444	416,87	4,8	
473,3	445	417,81	5,3	
600	530	497,61	4,8	
644	650	610,28	9,1	Wagging (O-H)
720,3	728	683,51	4,8	Bending (O-H)
774	752	706,05	34,7	ν (C-C) + Wagging (O-H)
906,7	810	760,50	18,8	ν (C-C)
937,4	856	803,69	0,2	
950,5	975	915,42	1,2	
976,7	1023	960,49	4,7	
989,8	1051	986,78	13,2	
1046	1058	993,35	4,5	ν (C-O)
1063	1084	1017,76	12	
1097,8	1087	1020,58	10	
1110,7	1116	1047,81	1,2	Bending (O-H)
1153,5	1152	1081,61	0,0	Déformation (CH ₂)
1187,6	1175	1103,20	0,2	Bending (O-H)
1217,3	1230	1154,84	7,7	Déformation (CH ₂)
1255,3	1253	1176,44	2,8	Bending (O-H)
1280,6	1267	1189,58	1,1	Déformation (CH ₂)
1322,6	1316	1263,75	13	Bending (O-H)
1360,1	1364	1280,65	20	

Fréquences expérimentales (σ_i)	Fréquences calculées avant SF (σ_i)	Fréquences calculées après SF (σ_i)	Intensités calculées (S_i)	Attribution	
1430,7	1420	1333,23	7,5	Déformation (CH ₂)	
1451,3	1645	1544,49	9,1		
1471,9	1647	1546,36	10		
2712,2	3041	2855,19	5,6		
2729,3	3055	2868,33	16,8		
2843,6	3085	2896,50	10		
2881,4	3101	2911,52	61,3		
2898	3102	2912,46	27,9		
2906,5	3104	2914,34	30,5		
2914,8	3111	2920,91	24,6		
2944	3124	2933,12	15,5		
3129	3157	2964,10	13,2		
3226	3699	3472,99	6,1		Stretching (O-H)

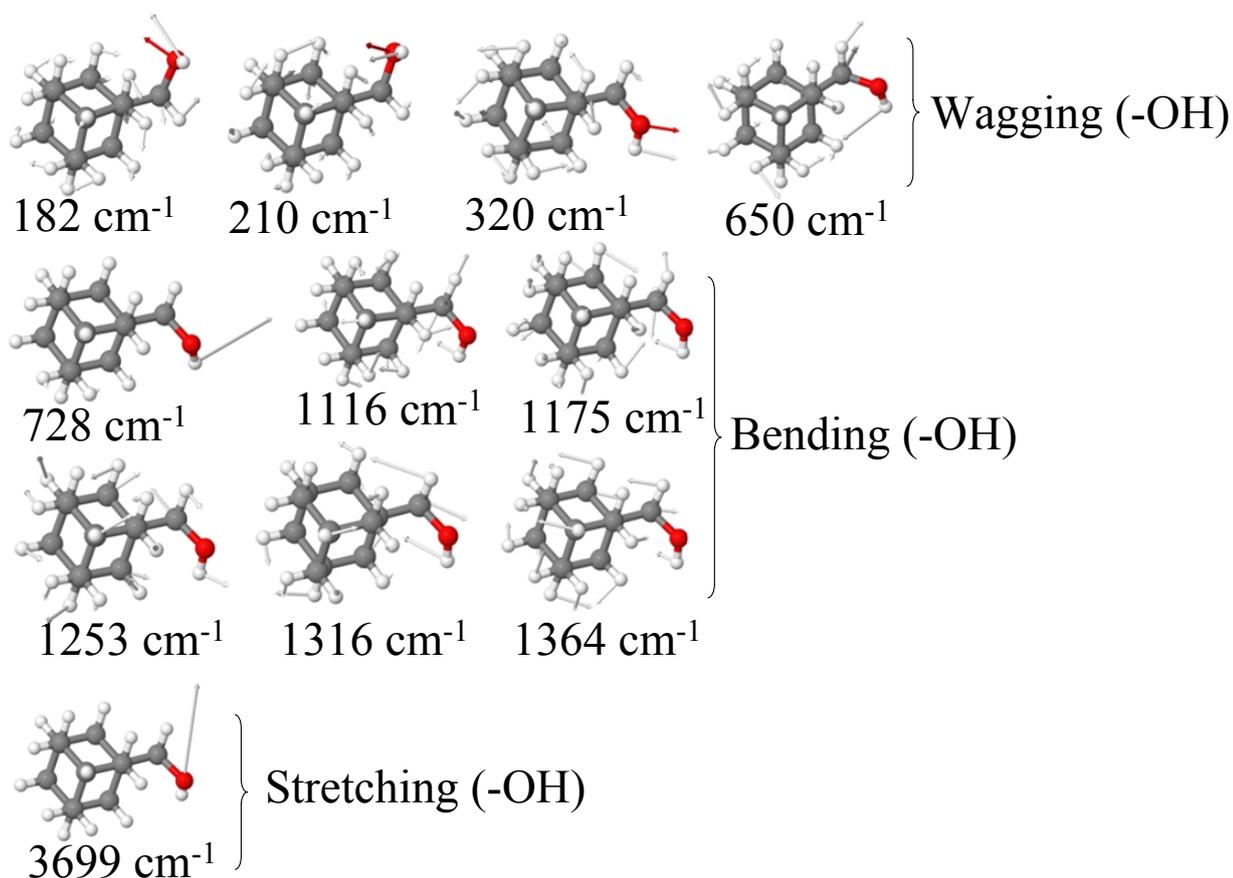


FIGURE IV.13 – Les différents modes de vibration (-OH) présentés sous forme de flèche associés à leurs fréquences calculées.

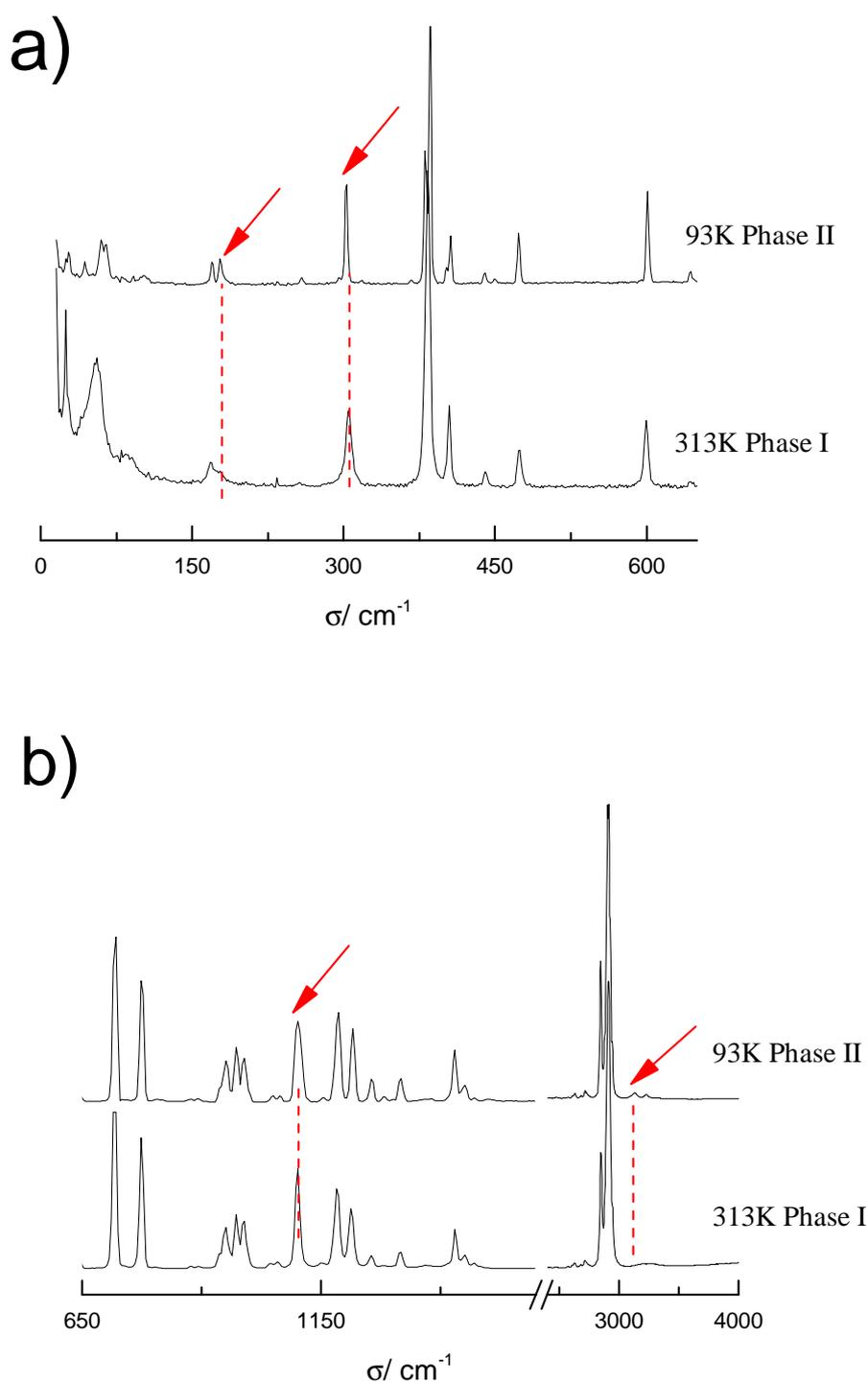


FIGURE IV.14 – Spectres Raman expérimentaux à basse température (93K, Phase II) et à haute température (313K, phase I) : a) entre 0 et 650 cm^{-1} , b) entre 650 et 4000 cm^{-1} (les flèches présentent les modes (-OH) où il existe des variations entre les phases II et I).

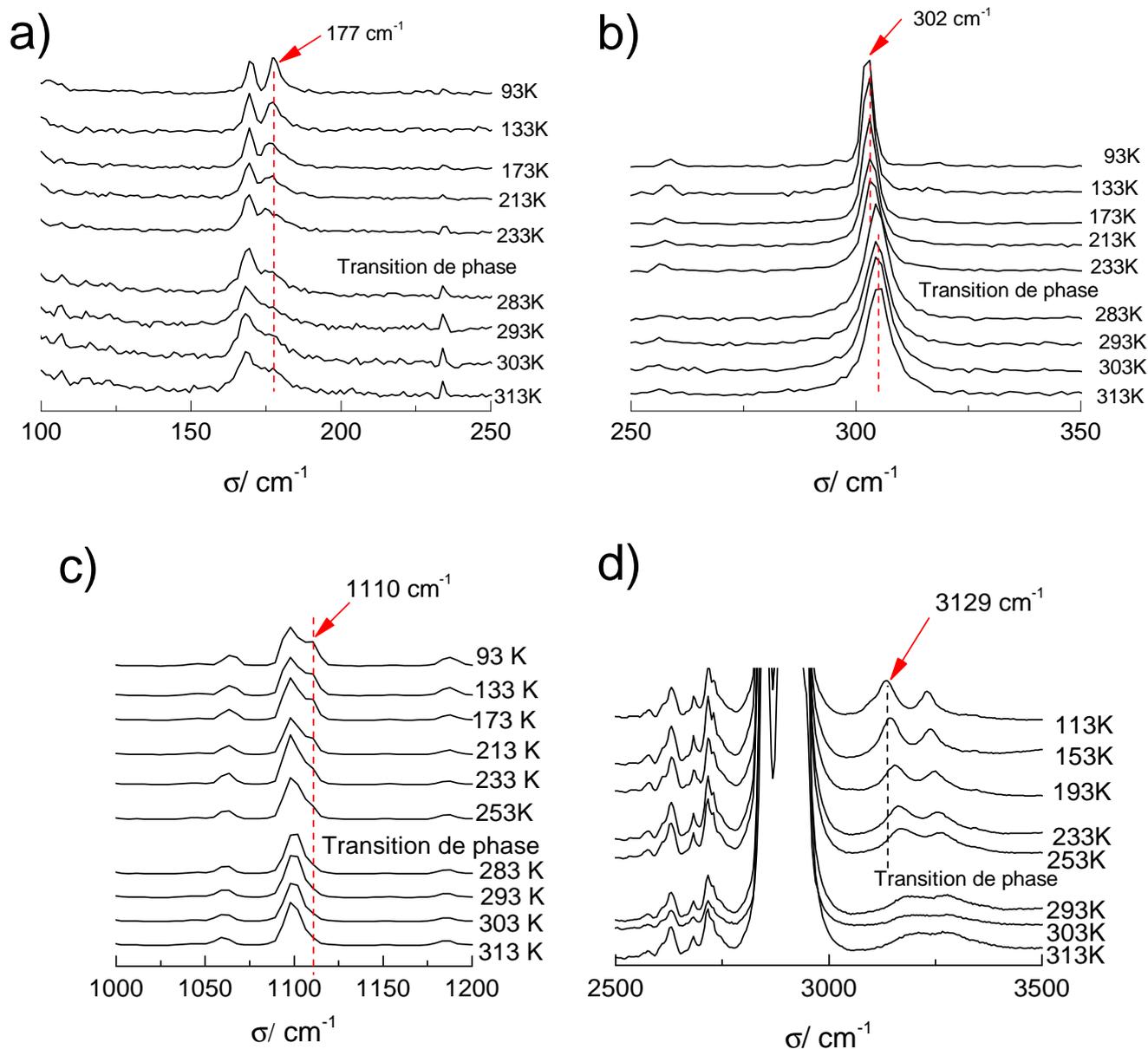


FIGURE IV.15 – Variation en fonction de la température des modes de vibrations (-OH) observés : a) à 177 cm^{-1} , b) à 302 cm^{-1} , c) à 1110 cm^{-1} et d) à 3129 cm^{-1} .

Notons les changements suivant au niveau des spectres (voir figure IV.16) :

- Le pic à 177 cm^{-1} disparaît et à 168 cm^{-1} change sa position,
- Un déplacement remarquable vers les hautes fréquences du pic à 302 cm^{-1} est observé au niveau de la transition,
- Les deux pics à 1097 cm^{-1} et 1104 cm^{-1} fusionnent en un seul pic,
- Les pics à 3133 cm^{-1} et 3231 cm^{-1} disparaissent au niveau de la transition.

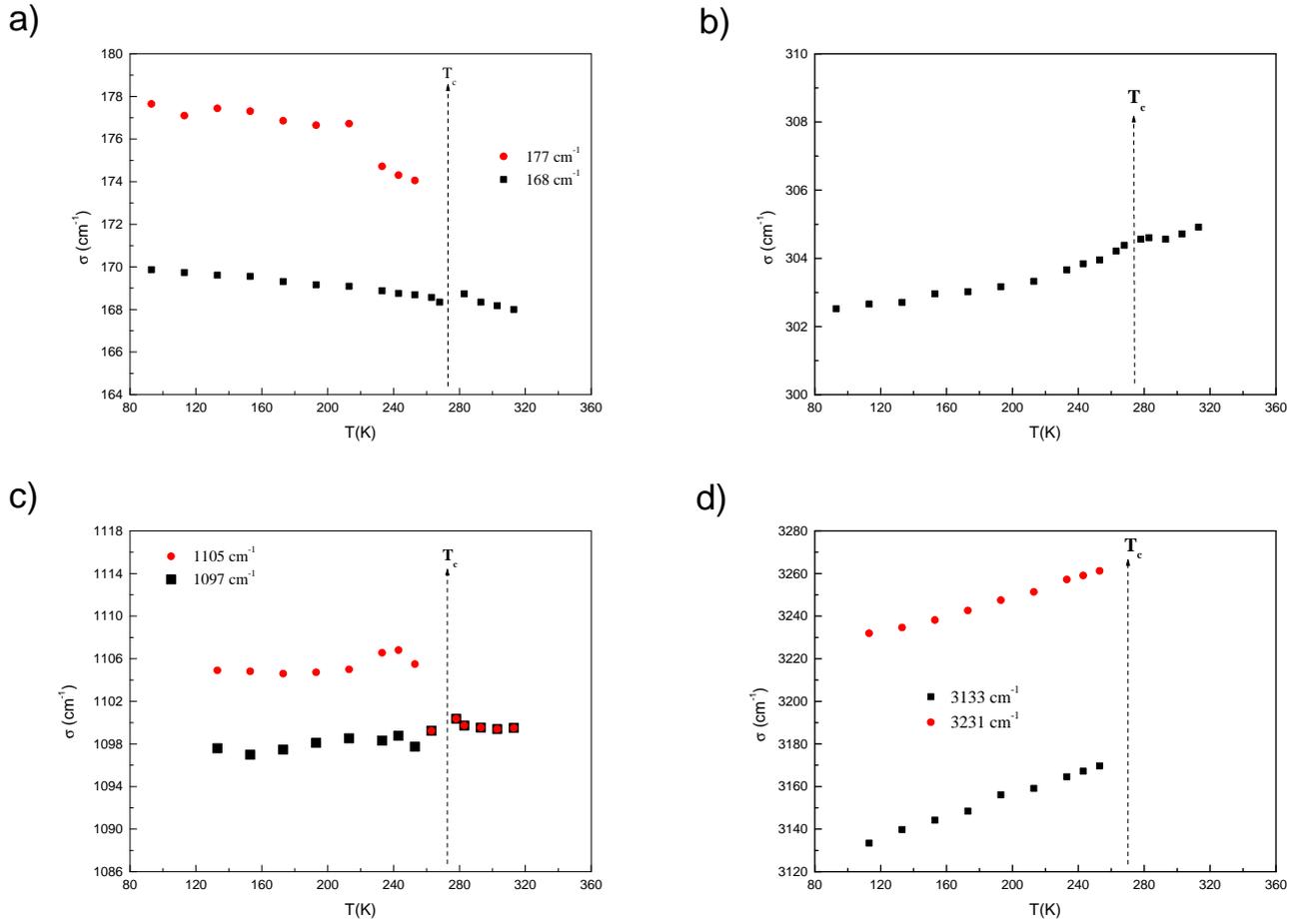


FIGURE IV.16 – Variation de la position de différents modes (-OH) en fonction de la température a) à 168 cm^{-1} et 177 cm^{-1} , b) à 302 cm^{-1} , c) à 1097 cm^{-1} et 1104 cm^{-1} et d) à 3133 cm^{-1} et 3231 cm^{-1} .

La variation de la position en fonction de la fréquence peut être décrite par la loi de Porto et Andrade Hajlaoui *et al.* [2015] qui montre la dépendance du nombre d'onde Raman en fonction de la température d'un phonon relié à un mécanisme de transition ordre-désordre :

$$\sigma^2 = \sigma_0^2 [1 + \gamma(T - T_c)] \quad (\text{IV.5})$$

où γ est le coefficient thermique de la substance et σ_0 est la fréquence du mode à la température T_c . Les valeurs de γ sont très petites, donc la variation du nombre d'onde décrit dans l'équation (IV.5) peut être exprimée sous la forme Andrade and Porto [1974]

$$\sigma = \sigma_0 [1 + \frac{\gamma}{2}(T - T_c)] \quad (\text{IV.6})$$

En outre, le coefficient thermique γ est lié à la variation du volume du cristal par l'expression suivante :

$$\gamma_i = \frac{\Delta\sigma_i}{\sigma_i} \times \frac{V}{\Delta V} \quad (\text{IV.7})$$

où σ_i est la position de la bande de mode i à la température ambiante, $\Delta\sigma_i$ est la variation de la position du nombre d'ondes, V est le volume initial à la température ambiante et ΔV est la variation du volume.

Selon Gruneisen Venkataramanan *et al.* [1994] la variation relative des fréquences de vibrations est directement proportionnelle à la variation relative du volume.

La figure IV.17 représente la courbe expérimentale qui traduit la variation de la position de la bande observée à 168 cm^{-1} (-OH) en fonction de la température.

Nous constatons que cette courbe présente un changement vers $T_c = 272\text{ K}$. L'ajustement des données expérimentales par l'équation IV.6, permet la détermination du paramètre σ_0 qui est de l'ordre de 168 cm^{-1} pour $T = T_c$. Le coefficient thermique (γ) déterminé au niveau de deux domaines de température est de l'ordre de $-9,5 \cdot 10^{-5}\text{ K}^{-1}$ pour $T < T_c$ et $-2,8 \cdot 10^{-4}\text{ K}^{-1}$ pour $T > T_c$. Cette diminution du coefficient thermique liée avec les changements de la position du nombre d'ondes vers les hautes fréquences, indique une transformation structurale attribuée à une transition de phase de type ordre-désordre.

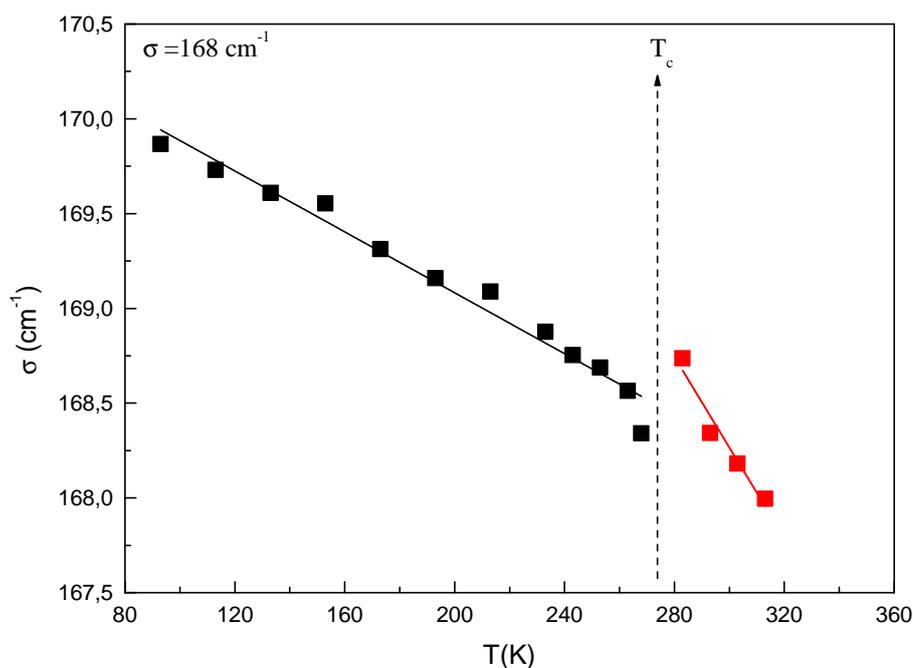


FIGURE IV.17 – Variation de la position du mode -OH à 168 cm^{-1} en fonction de la température (■) et ligne en rouge est l'ajustement en utilisant l'équation IV.6.

Pour confirmer le caractère ordre-désordre lié au désordre de la liaison O-H, nous disposons des largeurs à mi-hauteur (FWHM), Γ , associées aux mécanismes ordre-désordre dépendant de l'équation de Langevin Jebari *et al.* [1994] :

$$\Gamma(\omega) = (a + bT) + c \frac{\tau_c}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \quad (\text{IV.8})$$

où τ_c est le temps nécessaire pour le passage d'un atome d'un site à un autre, $\omega = 2\pi\sigma$ et a, b et c des constantes. τ_c est défini par :

$$\tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (\text{IV.9})$$

où E_a est l'énergie d'activation pour le mode de vibration étudié, k la constante de Boltzmann et τ_0 représente la valeur de τ_c à haute température. Il s'exprime selon Eyring par la relation suivante : $\tau_0 = h/kT$ Salah *et al.* [2003]. Généralement, le terme $(\omega\tau_c)^2 \gg 1$, l'équation (IV.8) peut s'écrire sous la forme :

$$\Gamma(T) = (a + bT) + c \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (\text{IV.10})$$

Dans cette équation, le premier terme représente l'influence de la relaxation de vibration et le second terme représente le mécanisme d'orientation thermique.

La variation de la largeur à mi-hauteur pour le mode -OH à 300 cm^{-1} en fonction de la température est représentée dans la figure IV.18 (nous avons choisi de suivre l'évolution de la largeur à mi-hauteur de ce mode étant donné qu'il existe avant et après la transition).

Lorsque la température augmente, nous remarquons un élargissement considérable des largeurs à mi-hauteur et un changement net au niveau de la transition T_c . La valeur d'énergie activation obtenue dans le domaine $T < T_c$ est $E_a(\text{II}) = 49,9 \text{ kJ/mol}$. Alors que l'énergie activation dans le domaine pour $T > T_c$ est $E_a(\text{I}) = 24,8 \text{ kJ/mol}$. La diminution de l'énergie d'activation avec l'augmentation de la température peut être expliquée par l'augmentation du désordre dans le cristal résultant de l'augmentation de la dynamique de la liaison O-H Tarasiewicz *et al.* [2002]; Kuok *et al.* [1993].

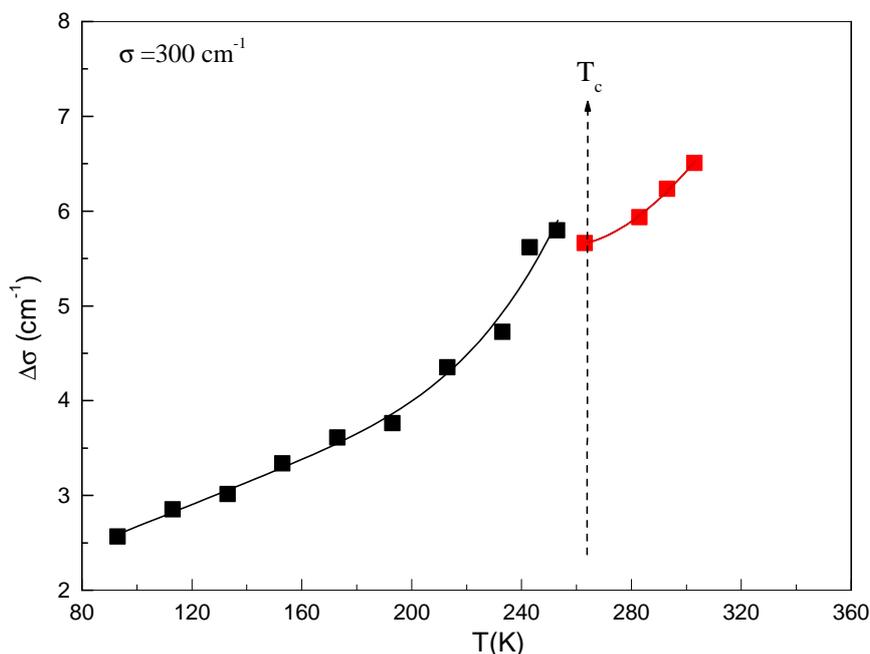


FIGURE IV.18 – $\Gamma(T)$: Ajustement de la variation de largeur à mi-hauteur en fonction de la température réalisé au moyen de l'équation (IV.10).

IV.3 Conclusion

Le polymorphisme du 1-adamantaneméthanol a été étudié à partir de 90K jusqu'à l'état liquide. La phase II à basse température qui s'est révélée monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/n$ ($Z = 12$, $Z' = 3$) se transforme en phase I avec le groupe d'espace Pnm ($Z = 12$, $Z' = 1,5$).

Le passage de la phase monoclinique à la phase orthorhombique s'effectue à $T \sim 272K$ par une transition de phase du second ordre caractérisée par une relation de groupe à sous-groupe. Le suivi de l'inclinaison de l'axe c en fonction de la température a permis de montrer que cette transition du second ordre peut être décrite par un paramètre d'ordre. La résolution des structures cristallines des deux phases a été réalisée en exploitant les données de diffraction des rayons X sur poudre (phase II) et sur monocristal (phase I). Les deux structures montrent un empilement compact des molécules avec de fortes liaisons hydrogène. Bien que les deux phases contiennent le même nombre de molécules par maille $Z=12$, le nombre de molécules indépendantes est réduit par la transition de phase du second ordre qui élimine la symétrie de miroir présent dans la phase I. Le diagramme de phase pression-température ne révèle pas l'apparition de nouvelles phases. La variation du volume et de l'entropie à la fusion ainsi que la pente de la courbe de coexistence $\frac{dT}{dP}_{I \rightarrow L}$ en deux phases renforcent thermodynamiquement le caractère désordonné de la phase I mis en évidence par l'étude structurale, contrairement à la plupart des dérivés 1-X-adamantane.

L'étude vibrationnelle par spectroscopie Raman a montré l'influence des modes (-OH) dans le mécanisme de la transition de phase. Ce résultat est en accord avec la relation établie entre le paramètre d'ordre qui décrit la transition et l'évolution du taux du désordre de l'atome H lié à l'atome O en fonction de la température.

Chapitre V

Étude thermique et structurale des disubstitués 1,3-di-X-adamantane (X= CH₃, Br, OH)

Sommaire

V.1	Introduction	88
V.2	Étude thermique et structurale du 1,3-diméthyladamantane	88
V.2.1	Analyse thermique à pression normale et à haute pression	88
V.2.2	Étude structurale	90
V.3	Étude thermique et structurale du 1,3-dibromoadamantane	97
V.3.1	Analyse thermique à pression normale et à haute pression	97
V.3.2	Étude structurale	99
V.4	Étude thermique et structurale du 1,3-adamantanediol	102
V.4.1	Analyse thermique à pression normale	102
V.4.2	Étude structurale	102
V.5	Conclusion	107

V.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude du polymorphisme de trois composés disubstitués : 1,3-diméthyladamantane, 1,3-dibromoadamantane, 1,3-adamantanediol (voir figure V.1). L'étude thermique a été réalisée à la fois à pression normale et à haute pression et l'étude structurale a été accomplie par des mesures de diffraction des rayons X sur poudre. Les structures cristallines ont été déterminées pour la première fois.

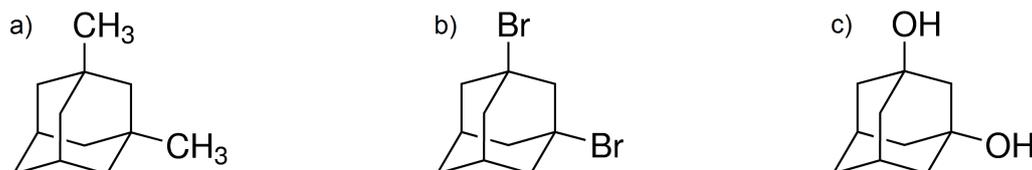


FIGURE V.1 – Structure des molécules a) 1,3-diméthyladamantane $C_{12}H_{20}$, b) 1,3-dibromoadamantane $C_{10}H_{14}Br_2$ et c) 1,3-adamantanediol $C_{10}H_{16}O_2$.

V.2 Étude thermique et structurale du 1,3-diméthyladamantane

V.2.1 Analyse thermique à pression normale et à haute pression

Les données thermodynamiques, les températures et les enthalpies, de la transition (solide-solide) et de la fusion du 1,3-diméthyladamantane (figure V.1-a) sont déterminées au moyen de l'analyse enthalpique différentielle à la pression normale (voir figure V.2).

L'analyse thermique a révélé une transition solide-solide à $222,6 \pm 0,5$ K, avec une enthalpie de transition de $9,3 \pm 0,4$ kJ.mol⁻¹ et une variation d'entropie de $(5,03 \pm 0,23)R$. La fusion intervient à $246,8 \pm 0,5$ K avec $\Delta H_f = 1,47 \pm 0,07$ kJ mol⁻¹ et une variation d'entropie de $(0,72 \pm 0,04)R$. Ces valeurs sont plus faibles que celles citées par Timmermans [1961] pour la fusion des phases désordonnées d'orientation (2,5R), ce qui confirme le caractère désordonné orientationnel de la phase I. La variation d'entropie à la fusion est très faible et celle de la transition (II-I) est très importante, ce qui indique que la transition solide-solide est de type ordre-désordre.

Les deux transitions, (II-I) et (I-L), ont été suivies en fonction de la pression entre 0 et 600 MPa (voir figure V.3 et V.4).

Les deux températures de transitions (II-I) et (I-L) augmentent à pression croissante (figure V.4-a) et peuvent être décrites en fonction de la pression :

— Par une droite pour la fusion (I-L) représentée par la ligne rouge à la figure V.4-a :

$$T(K) = (0,4625 \pm 0,0057) \text{MPa} \cdot p + (247,0 \pm 0,7) \text{ K.}$$

— Par une fonction polynôme d'ordre 2 pour la transition (II-I) symbolisée par la ligne bleue sur la figure V.4-a :

$$T(K) = (-9,3 \cdot 10^{-5} \pm 1,5 \cdot 10^{-5}) (\text{MPa})^2 \cdot p^2 + (0,331 \pm 0,007) (\text{MPa}) \cdot p + (222,7 \pm 0,8) \text{ K.}$$

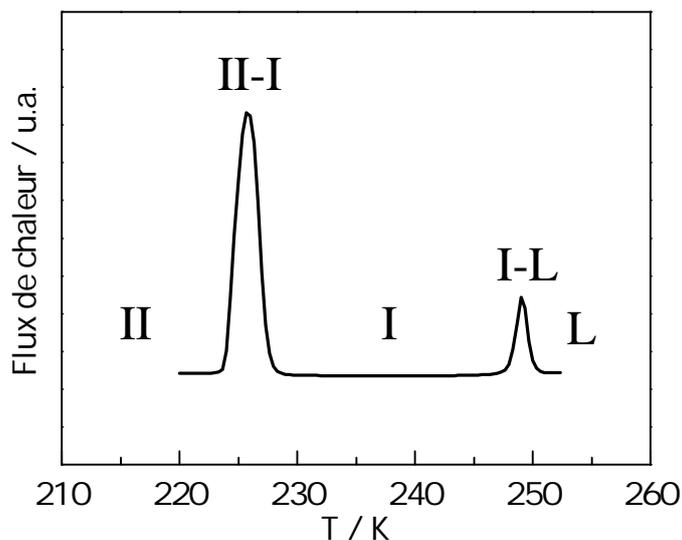


FIGURE V.2 – Thermogramme (DSC) pour les transitions endothermiques du 1,3-diméthyladamantane à pression normale.

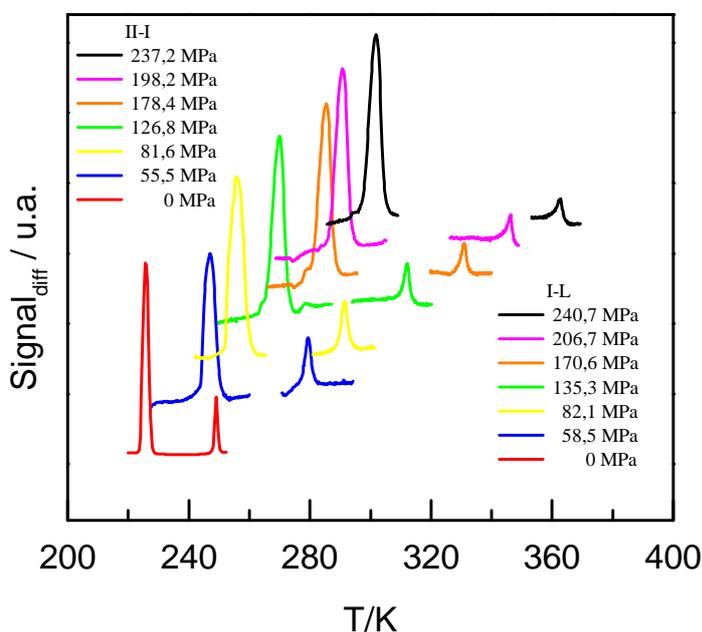


FIGURE V.3 – Quelques exemples de courbes d’analyse thermique différentielle relatives à la transition (II-I) et à la fusion (I-L) pour un ensemble de valeurs de pressions. La courbe DSC à pression normale (ligne rouge) est incluse.

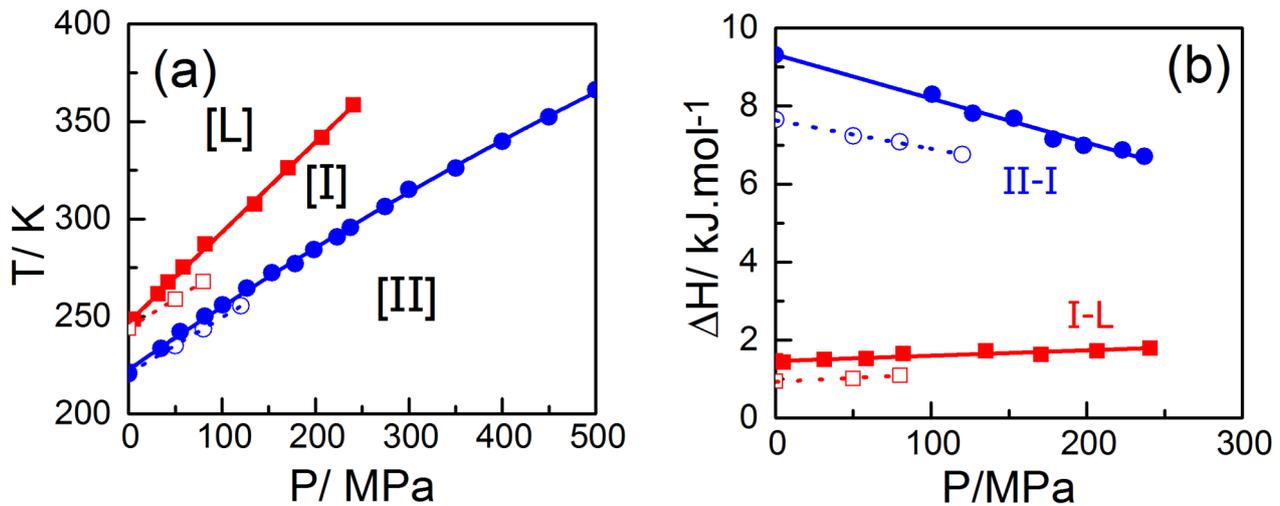


FIGURE V.4 – a) Diagramme de phase pression-température du 1,3-diméthyladamantane obtenu à partir des mesures ATD : transition solide-solide (●) et fusion (■) en fonction de la pression (ce travail). b) Évolution de la variation d'enthalpie ΔH pour la transition II-I (●) la fusion (■) et en fonction de la pression (ce travail). Les symboles vides(○, □) sont des valeurs obtenues à partir de la réf Arntz and Schneider [1980].

En utilisant l'équation de Clausius-Clapeyron :

$$\left(\frac{dT}{dp}\right) = \frac{\Delta V}{\Delta S} = \frac{T\Delta V}{\Delta H} \quad (\text{V.1})$$

nous obtenons $\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{dT}{dp}\right)_{II \rightarrow I} = 0,331 \pm 0,007 \text{ K.MPa}^{-1}$ et, $\lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{dT}{dp}\right)_{I \rightarrow L} = 0,462 \pm 0,006 \text{ K.MPa}^{-1}$

La pente de la courbe de la fusion (I à L) est proche des valeurs trouvées pour les phases désordonnées orientationnellement alors que celle de la transition II-I reste légèrement plus élevée. Tamarit *et al.* [2008]; Negrier *et al.* [2002]; Barrio *et al.* [2002]; Negrier *et al.* [2010]; Reuter *et al.* [1997]; Jenau *et al.* [1996]; Tamarit *et al.* [2014]

La figure V.4-b montre la variation d'enthalpie en fonction de la pression pour les transitions (II-I) et (I-L). Contrairement à plusieurs matériaux purs étudiés par Bridgman Bridgman [1915a,b], l'enthalpie de la fusion augmente légèrement avec la pression ; elle suit la diminution habituelle pour la transition II-I.

V.2.2 Étude structurale

V.2.2.a Structure de la phase basse température (II)

La structure de la phase basse température (II) a été déterminée à partir d'un diagramme de diffraction des rayons X à haute résolution sur poudre à 120 K obtenu après un long temps d'acquisition (7h). Les extinctions systématiques étaient compatibles avec le groupe d'espace $P2_1/c$. Les paramètres de maille obtenus à 120K sont : $a = 7,7576(18) \text{ \AA}$, $b = 12,085(2) \text{ \AA}$, $c = 11,707(2) \text{ \AA}$ et $\beta = 112,27(1)^\circ$. Une valeur de densité cohérente permet de trouver le nombre de molécules par unité de maille ($Z=4$).

Pour déterminer la structure, nous avons construit une molécule, en remplaçant deux atomes d'hydrogène de la molécule d'adamantane attachés aux carbones tertiaires (C1 et C9, voir fichier CIF en annexe B), par deux groupes méthyles dont les carbones sont nommés C11 et C12. Une minimisation de l'énergie moléculaire avec le module "forcite" a conduit à une distance C-C de 1,554 Å pour les groupes méthyles. Quant aux liaisons intramoléculaires C-C et C-H de la cage adamantane, les distances obtenues sont respectivement de l'ordre de 1,56 Å et 1,09 Å. Ensuite, cette molécule a été placée dans la maille élémentaire dans une position générale et orientée aléatoirement. Grâce au module "Powder Solve", nous avons déterminé la position, l'orientation, les torsions des groupes méthyles et, l'orientation préférentielle avec la fonction Rietveld-Toraya. Pour améliorer la résolution de la structure, des affinements Rietveld ont été conduits alternativement avec la minimisation de l'énergie du réseau cristallin. La comparaison des spectres de diffraction X expérimental et calculé après affinement Rietveld est représentée à la figure V.5, l'accord final a convergé vers $R_{wp} = 6,57\%$.

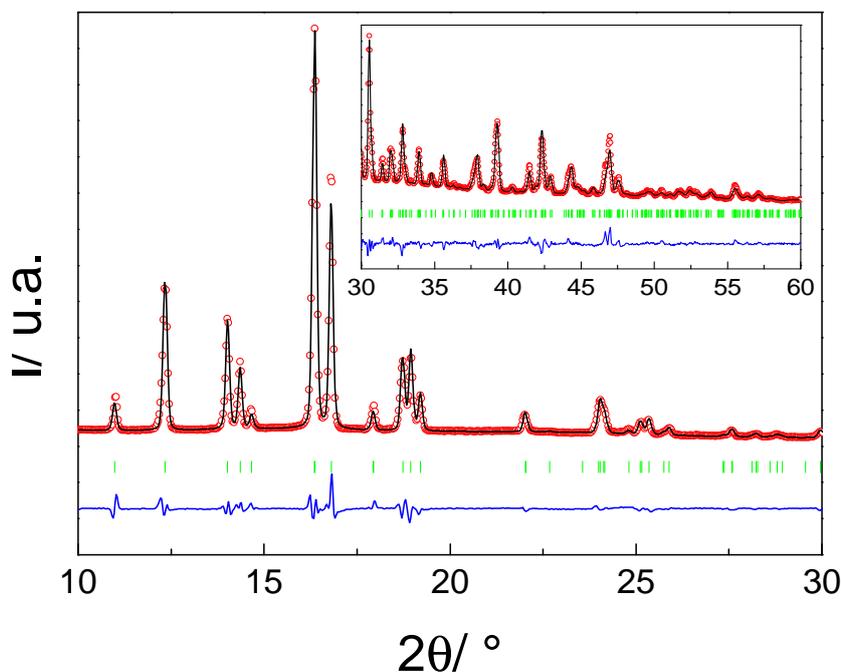


FIGURE V.5 – Superposition des spectres de diffraction X pour la phase monoclinique II du 1,3-diméthyladamantane à 120 K de groupe d'espace $P2_1/c$: expérimental (cercles rouges), calculé après affinement Rietveld (ligne noire), différence entre les deux (ligne bleue) et les positions des réflexions de Bragg (tiret verticaux). L'insertion correspond aux données entre 30° et 60° (amplifiées par un facteur 10).

Pour les groupes méthyles, l'affinement final a conduit à deux distances légèrement différentes, 1,560(6) Å et 1,550(7) Å respectivement pour C9 - C12 et C1 - C11. La cohésion structurale implique seulement des liaisons de type van der Waals.

Afin de visualiser l'arrangement des groupes méthyles ceux-ci ont été colorés en bleu dans les deux projections de la structure de la phase monoclinique II données à la figure V.6; la figure V.6 – a correspond

à une projection dans le plan perpendiculaire à l'axe c et, la figure V.6 –b à une projection dans le plan perpendiculaire à l'axe b. Les groupes méthyles de deux molécules voisines sont décalés (pas face à face). Les interactions entre groupes méthyles se situent dans le plan (b, c). L'analyse des liaisons intermoléculaires fait apparaître que les interactions méthyle - méthyle sont faibles : la distance intermoléculaire la plus courte est la distance H113...H121 qui est de 2,46(4) Å. Les distances les plus courtes entre hydrogène de deux molécules voisines sont de 2,170(6) Å et 2,213(6) Å respectivement pour H72...H72 et H42...H81. Ces faibles interactions sont en accord avec la densité de 1,074 g.cm⁻³ à 120K.

V.2.2.b Étude structurale de la phase haute température (I)

En raison du désordre orientationnel dans la phase I du 1,3-diméthyladamantane, l'analyse structurale a été limitée à un ajustement du profil Pawley selon la symétrie du réseau hexagonal. Une telle procédure d'ajustement et la considération des extinctions systématiques ont donné un groupe d'espace P6₃/mmc avec des paramètres de maille de a = b = 25,338(10)Å et c = 13,131 (10) Å à 230 K. La superposition des spectres de diffraction mesuré et calculé après l'affinement Pawley à 230 K est représentée sur la figure V.7.

La recherche du nombre de molécules dans la maille hexagonale de la phase désordonnée (I) nécessite l'accès aux données thermodynamiques et aux mesures de diffraction des Rayons X dans les deux phases solides (II et I), ainsi qu'aux mesures de la densité dans la phase liquide.

La densité du 1,3-diméthyladamantane de la phase basse température (II) compatible avec la structure de groupe d'espace P2₁/c avec Z=4 molécules par maille, est $D_{II} = \frac{Z.M}{N.V} = 1,05 \text{ g.cm}^{-3}$, avec Z nombre de molécule par maille, M masse molaire, N nombre d'Avogadro et V volume, à la température de transition II-I, T=222,6 K.

Les mesures de densité entre 278 à 335 K, effectuées à pression normale dans la phase liquide, donnent lieu à une densité extrapolée au point de fusion de $D_L (T = 246,8 \text{ K}) = 0,934 \text{ g.cm}^{-3}$. Les valeurs de densité de la phase I (D_I) aux températures de transition II-I et I-L (222,6 et 246,8K, respectivement) ont été déterminées à partir des données thermodynamiques (voir tableau V.1) et à l'aide de l'équation (V.1) de Clausius-Clapeyron : $D_I = 0,976 \text{ g.cm}^{-3}$ à T_{II-I} ; $D_I = 0,955 \text{ g.cm}^{-3}$ à T_{I-L} .

Ces deux valeurs sont compatibles avec un de nombre de molécules par maille pour la phase désordonnée (I) Z=26 (avec un $V/Z = 169,1 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$). Le caractère désordonné orientationnel de la phase haute température, ainsi que le grand nombre de molécules par maille rendent la résolution de la structure de la phase I infaisable.

V.2.2.c Évolution des paramètres de maille en fonction de la température

Les paramètres de maille ont été mesurés en fonction de la température de 90 K à 240 K. Les mesures ont été prises toutes les 10K autour de la transition (II-I). La variation des paramètres de maille est représentée sur les figures V.8-a) à V.8-c), tandis que le volume à chaque température est représenté dans la figure V.9.

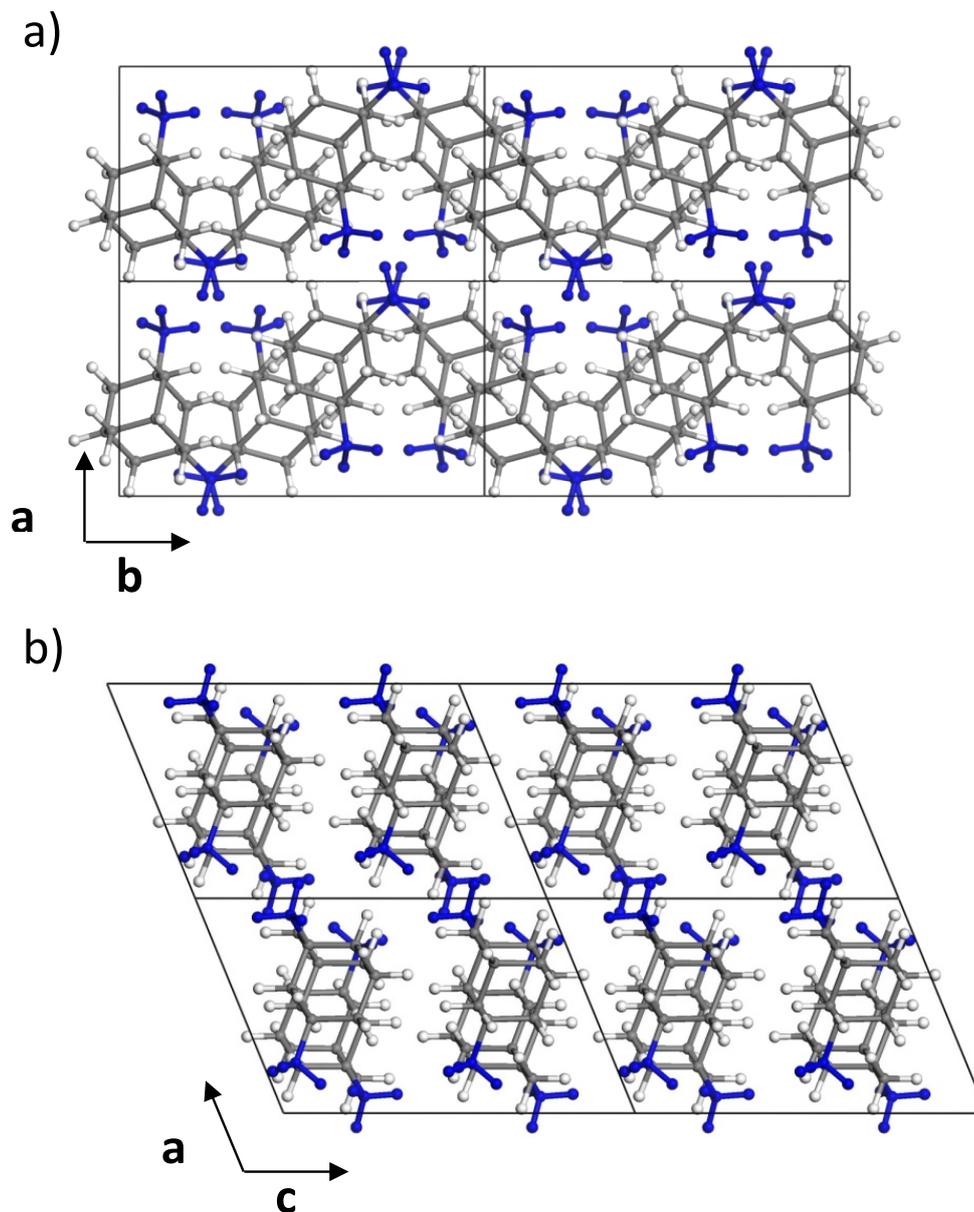


FIGURE V.6 – Structure de la phase II ($P2_1/c$, $Z=4$) du 1,3-diméthyladamantane à 120 K a) Projection perpendiculaire à l'axe c, b) Projection perpendiculaire à l'axe b.

Pour la phase monoclinique II, les paramètres de maille a, b, c et l'angle β augmentent avec la température. Près de la transition II-I, le paramètre a reste presque constant.

Quant à la phase désordonnée I, les paramètres a et c augmentent en fonction de la température (figure

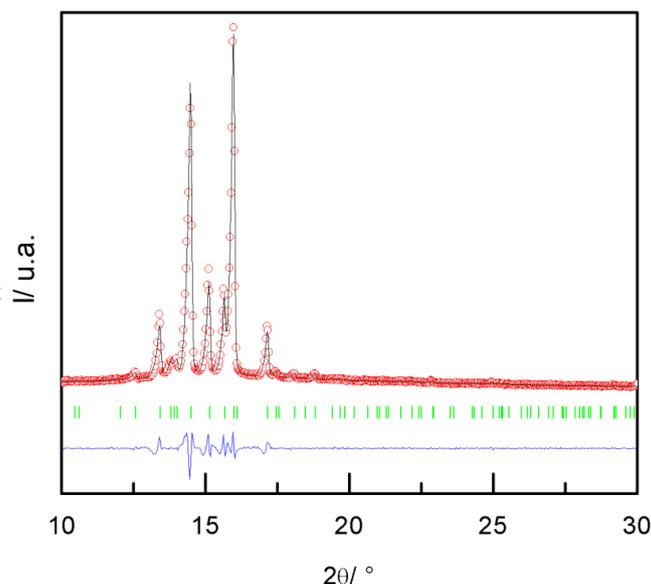


FIGURE V.7 – Superposition des spectres de diffraction X : expérimental (cercles rouges), calculé après affinement Pawley (ligne noire), différence entre les deux (ligne bleue) et les positions des réflexions de Bragg (tiret verticaux) pour la phase hexagonale I de groupe d'espace $P6_3/mmc$ à 230 K.

V.8-c)).

Il est à noter que lors du refroidissement, il est possible de maintenir la phase I (sous forme métastable) à des températures inférieures à la température de transition (II-I) (voir figure V.8-c)). Ceci permet d'obtenir les paramètres de maille de la phase I jusqu'à 160K et favorise un meilleur ajustement de l'évolution du volume de la maille en fonction de la température. Une hystérèse aussi importante, d'environ 50K, a déjà été soulignée dans des mesures antérieures de spin-réseau de protons. Huang *et al.* [1991]

La variation en fonction de la température des volumes molaires dans les états solide (volume de la maille/ Z) et liquide, obtenus respectivement à partir des mesures de diffraction des rayons X et des mesures de la densité de la phase liquide, sont montrés à la figure V.9.

Il convient de rappeler ici que le changement de volume relatif à la transition, $\frac{V_L}{V_I} = 1,08$, est supérieur à celui à la fusion, $\frac{V_L}{V_I} = 1,01$, le premier étant beaucoup plus proche de la valeur obtenue pour de nombreux systèmes organiques au cours du processus de fusion $\frac{V_L}{V_s} = 1,10 \pm 0,07$. Barrio *et al.* [2012] Ce résultat confirme la prépondérance des degrés de liberté d'orientation qui, pour les cristaux plastiques, «fondent» à la transition solide-solide (II-I) au lieu de disparaître à la fusion (I à L). Ramos *et al.* [1997]

En outre, il faut mentionner que le changement de volume à la fusion et la pente $(\frac{dT}{dP})_{I \rightarrow L}$ de la courbe de coexistence des deux phases, sont proches de la variation du volume pour une transition d'une phase ordonnée à une phase désordonnée orientationnellement pour certains dérivés de l'adamantane. Negrier *et al.* [2014b,a]

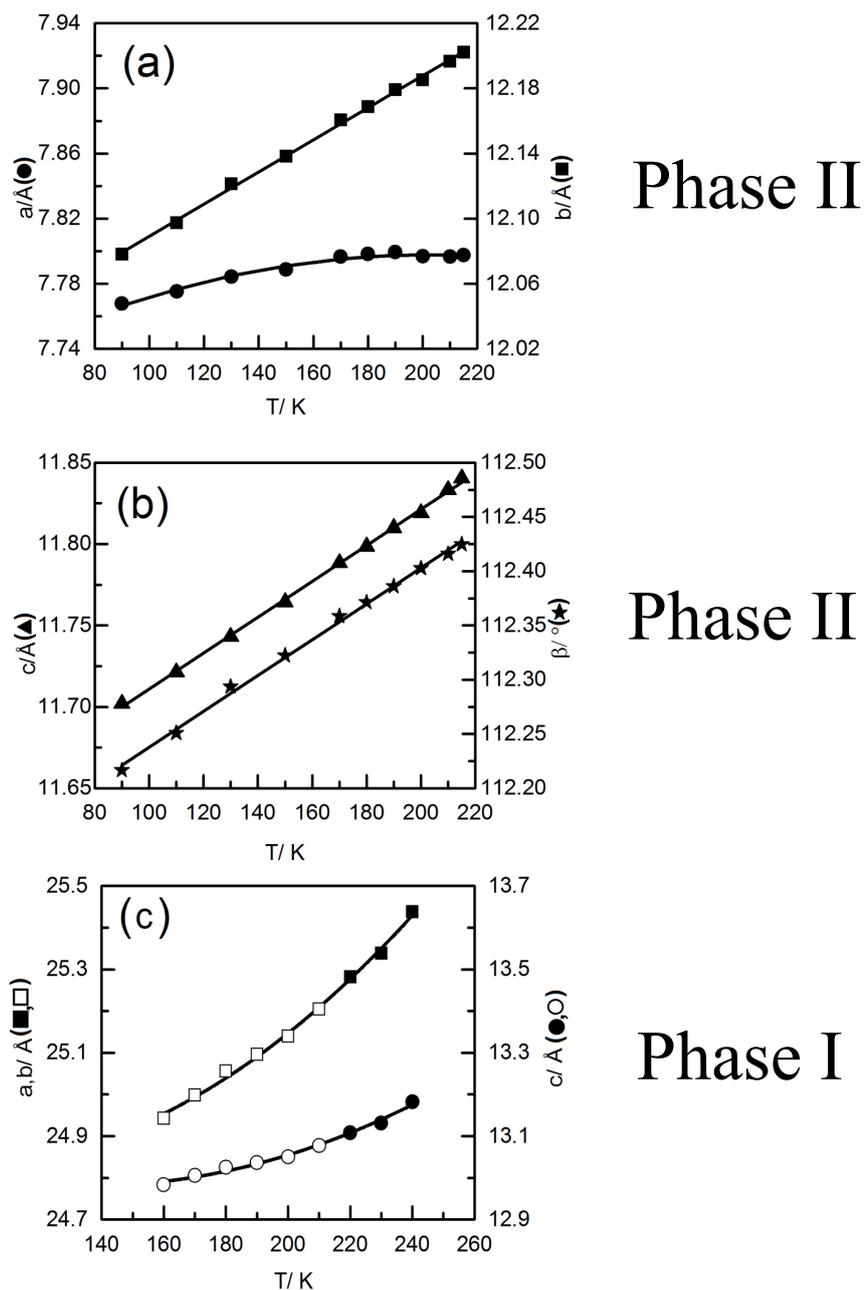


FIGURE V.8 – Variation des paramètres de maille du 1,3-diméthyladamantane en fonction de la température. Phase II ($P2_1/c$) : a (●) et b (■) ; b) c (▲) et β (*). Phase I ($P6_3/mmc$) : c) a, b (■) et c (●) ; (□, ○ phase métastable).

À partir de nos résultats, les variations de volumes spécifiques peuvent être calculées à la température de transition. Il résulte que $\Delta V(II-I)$ et $\Delta V(I-L)$ sont respectivement égaux à $11,4 \pm 0,3$ et $3,4 \pm 0,5$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ces valeurs correspondent à celles trouvées à partir de l'utilisation de l'équation de Clausius-Clapeyron

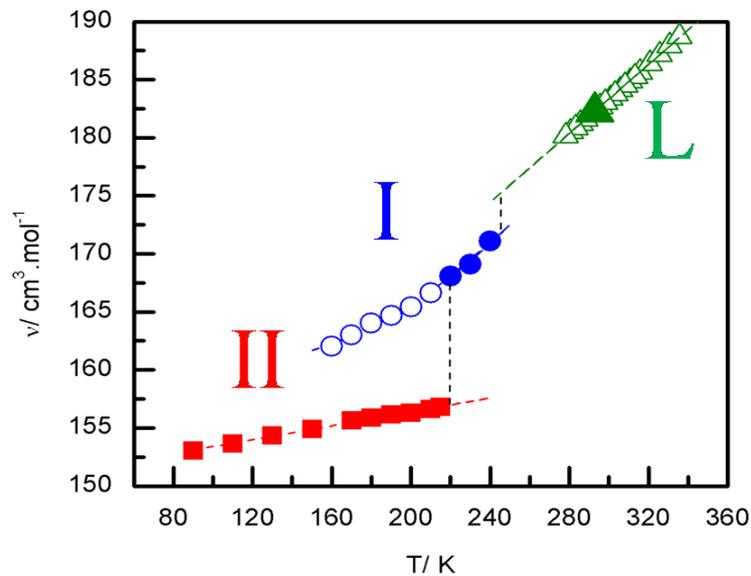


FIGURE V.9 – Volume molaire pour les phases monoclinique (II), hexagonale (I) et liquide (L) du 1,3-diméthyladamantane en fonction de la température. Phase stable II, carrés pleins (■), phase stable I, cercles pleins (●). Phase métastable I, cercles vides (○). Mesures de densitométrie dans la phase liquide phase, triangles vides (△), triangle plein (▲) correspond à la densité du liquide selon la réf Varushchenko *et al.* [2001], la valeur de la densité à $T=293$ K, $D=0,9016$ g/cm³.

(V.1) en utilisant l'enthalpie de fusion à la pression normale et la pente de la courbe de coexistence des deux phases obtenues à partir de l'analyse thermique différentielle haute pression (voir tableau V.1).

A partir du diagramme de phase pression-température expérimental (figure V.4-a), il devient clair qu'une pression croissante donne lieu à une augmentation du domaine de température de la phase plastique I, comme on le constate habituellement pour les matériaux cristallins plastiques étudiés jusqu'à présent. Negrer *et al.* [2010]; Reuter *et al.* [1997]; Jenau *et al.* [1996]

Cela signifie que le rapport entre les températures de transition (II–I) et (I–L), T_{II-I}/T_{I-L} , diminue continuellement en augmentant la pression.

Selon la théorie d'Amzel et Becka Amzel and Becka [1969], qui est une extension de la théorie de la fusion par la théorie de Lennard-Jones et Devonshire, un tel comportement a été interprété comme étant dû à une augmentation plus rapide de la barrière énergétique réorientationnelle par rapport à la barrière énergétique de diffusion. Cette théorie étendue considère le fractionnement de la fusion d'une phase solide ordonnée en deux processus : une transition de la phase solide vers une phase désordonnée orientationnellement et la fusion finale de la phase désordonnée orientationnellement. Ainsi, en augmentant la pression, la diffusion des molécules nécessiterait plus d'espace, contrairement à la diffusion orientationnelle. Ceci est une conséquence directe de l'existence unique d'interactions de van der Waals entre les molécules du 1,3-diméthyladamantane.

Ceci est en accord avec les faibles valeurs de l'énergie d'activation pour les mouvements de réorientation

déterminés à partir de la spectroscopie IR et Raman, 13,0 kJ.mol⁻¹. Cette barrière énergétique à la rotation est similaire à celles rencontrées pour d'autres dérivés de l'adamantane régis par des interactions «douces» de van der Waals, comme le 1-F-adamantane (13,3 kJ.mol⁻¹) ou le 2-adamantanone (12,5 kJ.mol⁻¹). Elle est, par contre, beaucoup plus faible que celles présentes dans les dérivés de l'adamantane dans lesquels les interactions halogène-halogène jouent un rôle dominant, comme pour Br-adamantane (35,6 kJ.mol⁻¹) et Cl-adamantane (27,5 kJ.mol⁻¹). Huang *et al.* [1991]

V.3 Étude thermique et structurale du 1,3-dibromoadamantane

V.3.1 Analyse thermique à pression normale et à haute pression

Le comportement énergétique du 1,3-dibromoadamantane (C₁₀H₁₄Br₂) (figure V.1-b)) a été examiné de 163 K jusqu'à la fusion du matériau par analyse enthalpique différentielle. Cette étude thermique n'a révélé aucun changement énergétique dans cette gamme de température. La fusion du matériau (voir figure V.10) intervient à 382,1 ± 0,3 K avec une variation d'enthalpie ΔH=10,70 ± 0,9 kJ.mol⁻¹ et une variation d'entropie (3,37±0,04)R. Les changements des propriétés thermodynamiques à la fusion, ne sont pas corrélés avec les relations généralement établies pour les phases désordonnées orientationnellement. La variation de l'entropie est plus forte que la valeur citée par Timmermans pour la fusion des phases désordonnées orientationnellement (2,5R), ce qui témoigne le caractère ordonné orientationnel de la phase I. Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre I, le 1-Br-adamantane et 2-Br-adamantane présentent respectivement, deux et une transitions de phase avec des phases plastiques juste avant la fusion. Par contre, il n'existe pas de transition vers une phase plastique dans le 1,3-dibromoadamantane. Ce résultat certainement dû à la présence dans la molécule de deux atomes lourds et volumineux qui la rendent incapable d'effectuer des rotations.

Des mesures thermiques en fonction de la pression (voir figure V.11-a)) allant de 0 à 300 MPa ont permis de tracer le diagramme Pression-Température de la fusion (I-L) (figure V.11-b)). L'évolution de la fusion du matériau en fonction de la pression suit l'équation linéaire (V.2) :

$$T = a.p + T_0 \quad (V.2)$$

avec $a = 0,366 \pm 0,016 \text{ K.MPa}^{-1}$ et $T_0 = 380,89 \pm 2,12 \text{ K}$.

En utilisant l'équation (V.1) et (V.2), nous pouvons déduire la valeur de la pente de la courbe de coexistence des deux phases :

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{dT}{dP} \right)_{I \rightarrow L} = 0,366 \pm 0,016 \text{ K.MPa}^{-1}.$$

De plus, à partir de l'équation (V.1), nous pouvons déduire la valeur de la variation du volume à la température de fusion ($\Delta V = V_L - V_s = 10,25 \pm 0,6 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$). Une telle variation de volume correspond à un changement de volume relatif $\frac{V_L}{V_s} = 1,06 \pm 0,05$ avec $V_s = 169,34 \pm 0,03 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$, volume de la phase

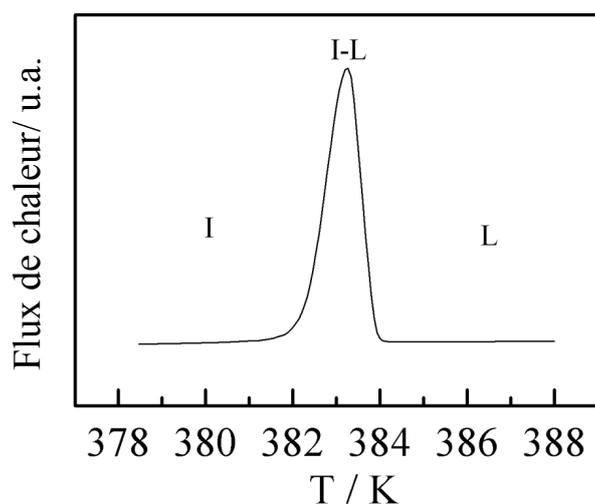


FIGURE V.10 – Thermogramme (DSC) pour la transition endothermique (solide-liquide) du 1,3-dibromoadamantane.

solide (I) obtenu à la température de fusion par extrapolation des valeurs expérimentales déterminées par diffraction des rayons X, ce changement de volume est en accord avec les valeurs obtenues pour de nombreux systèmes organiques, pour lesquels $\frac{V_L}{V_S} = 1,10 \pm 0,07$. Barrio *et al.* [2012]

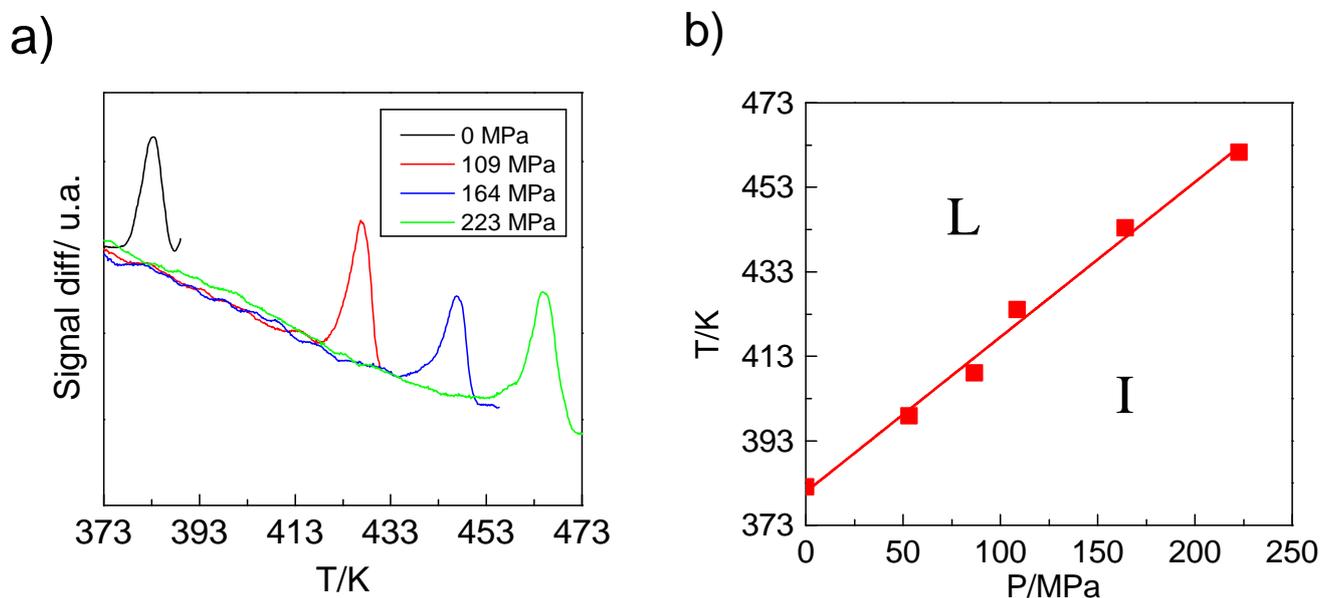


FIGURE V.11 – Analyse thermique à haute pression du 1,3-dibromoadamantane, a) Quelques courbes d'analyse thermique différentielle pour la fusion (I-L) en fonction de la pression. b) Diagramme Pression-Température de la transition endothermique (solide-liquide).

V.3.2 Étude structurale

Les résultats obtenus en diffraction des RX pour le 1,3-dibromoadamantane confirment la présence d'une phase solide unique sur le domaine de température de 90K à la fusion, en accord avec les résultats issus de l'analyse thermique qui n'a révélé aucune transition solide-solide. Nous avons déterminé la structure cristalline à la température ambiante (à 294K) et étudié l'évolution des paramètres cristallins entre 90K et 360K (limite du Cryostat Oxford série 600 est à 375K) à partir d'échantillons polycristallins.

V.3.2.a Structure de la phase solide (I)

La résolution de la structure de la phase solide (I) a été faite à partir d'un spectre de diffraction enregistré pendant 8h et menée de manière semblable à celle de la phase (II) du 1,3-diméthyladamantane en considérant un bloc rigide et un facteur de température isotropique global.

La structure cristalline de la phase solide (I) est ordonnée, de maille orthorhombique et de groupe d'espace Pnma avec $a = 14,9792(9)$ Å, $b = 9,7677(6)$ Å et $c = 7,2734(5)$ Å. La maille contient seulement quatre molécules, ces molécules sont placées de telle sorte que les dipôles C-Br sont sur le miroir perpendiculaire à l'axe b ainsi l'unité asymétrique correspond à une demi molécule ($Z' = 0,5$). Pour l'affinement de la position de la molécule seules sont permises les translations selon l'axe a ou l'axe c et une rotation autour de l'axe b.

Les spectres calculé et mesuré sont superposés dans la figure V.12. Le facteur d'accord final entre les spectres calculé et mesuré est de 7,36 %. Le spectre de diffraction X calculé, à partir des positions atomiques et des paramètres de maille, reproduit convenablement le spectre expérimental. Une projection de la structure obtenue pour la phase I dans les deux plans (a, b) et (a, c) est montrée sur la figure V.13. Le dipôle résultant des dipôles C1-Br1 et C3-Br2 est presque parallèle à l'axe c, il fait un angle de 2,7°.

La cohésion cristalline est assurée par des liaisons de van der Waals et des interactions Br...Br. La distance Br1...Br2 est de 3,630(3) Å, elle est légèrement inférieure à la somme des rayons de van der Waals. Par ailleurs, la plus courte distance intermoléculaire Br...H est de 3,087(2) Å, elle reste supérieure à la somme des rayons de van der Waals.

D'après F. Awwadi *Awwadi et al.* [2006] les interactions intermoléculaires halogène...halogène sont caractérisées par les valeurs θ_1 et θ_2 des angles C-X1...X2 et X1...X2-C. Elles peuvent être classées selon deux types, pour le type 1 $\theta_1 = \theta_2$ et, pour le type 2, $\theta_1 = 180^\circ$ et $\theta_2 = 90^\circ$. Dans le cas du 1,3-dibromoadamantane, ces angles sont de 155,8° et 153,2° respectivement pour C1-Br1...Br2 et C3-Br2...Br1. La géométrie de cette interaction peut donc être classée selon le type 1.

V.3.2.b Évolution des paramètres de maille en fonction de la température

La variation des paramètres de maille en fonction de la température est présentée dans les figures V.14 a) à d). Aucun changement dans l'évolution des paramètres de mailles n'a été détecté entre (90 K-360 K) ce qui confirme l'étude thermique (pas de transition de phase (solide-solide)).

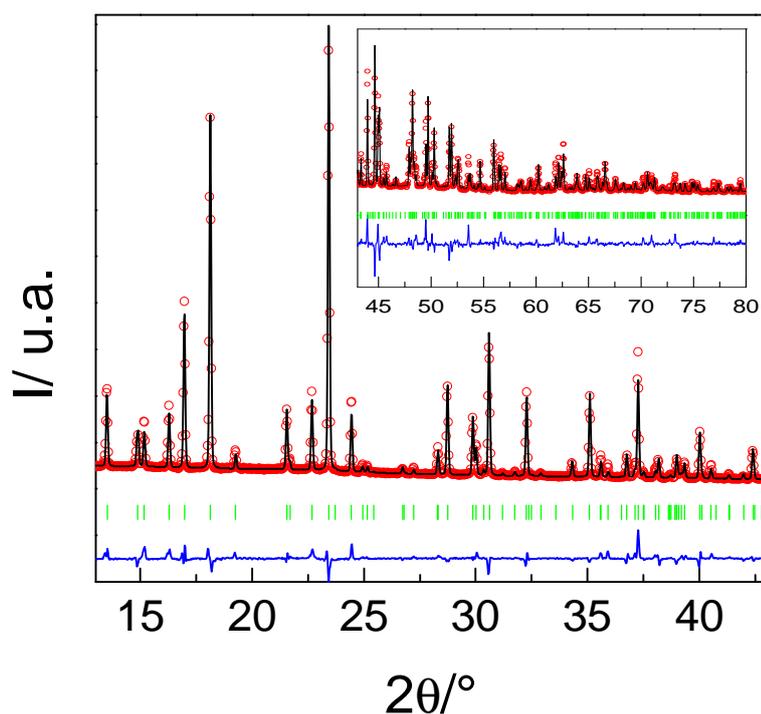


FIGURE V.12 – Superposition des spectres de diffraction X dans la phase orthorhombique I de 1,3-dibromoadamantane à 294K (Pnma, Z= 4) : expérimental (cercles rouges), calculé après affinement Rietveld (ligne noire), différence entre les deux (ligne bleue) et les positions des réflexions de Bragg (tiret verticaux). L'insertion correspond aux données entre 40° et 80° (amplifiées par un facteur 10).

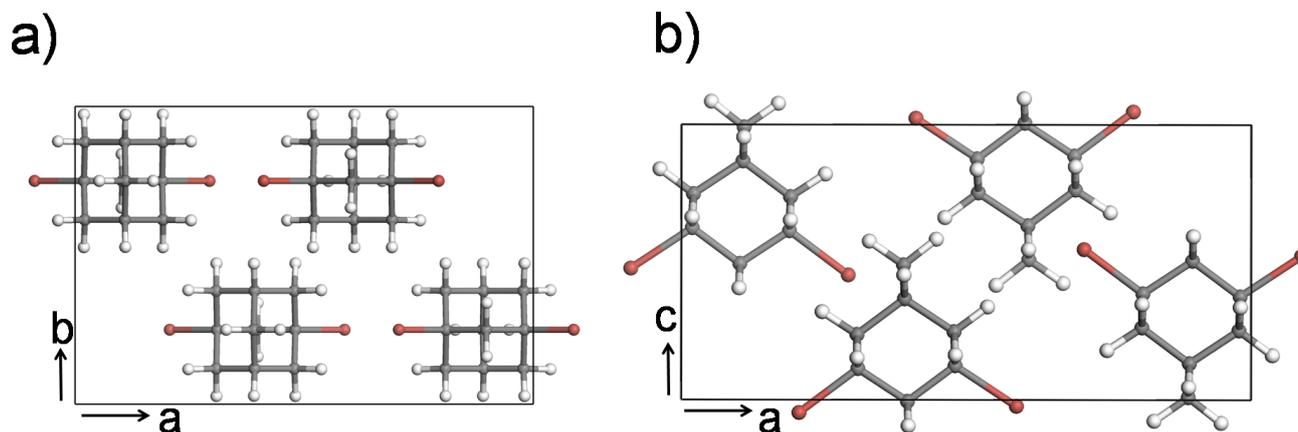


FIGURE V.13 – Structure de la phase (I) (Pnma, Z= 4) du 1,3-dibromoadamantane à température ambiante a) Dans le plan (a,b) et b) Dans le plan (a,c).

Les ajustements polynomiaux de la variation des paramètres en fonction de la température sont les suivants :

$$a = [14,674(1) + 7,9(1) \cdot 10^{-4} T + 8,8(2) \cdot 10^{-7} T^2] \text{Å}$$

$$b = [9,6177(8) + 2,91(9) \cdot 10^{-4} T + 8,0(2) \cdot 10^{-7} T^2] \text{Å}$$

$$c = [7,2567(5) + 3,6(5) \cdot 10^{-5} T + 1,13(9) \cdot 10^{-7} T^2] \text{Å}$$

$$\text{et } V = [1024,23(15) + 9,8(1) \cdot 10^{-3} T + 1,73(3) \cdot 10^{-4} T^2] \text{Å}^3$$

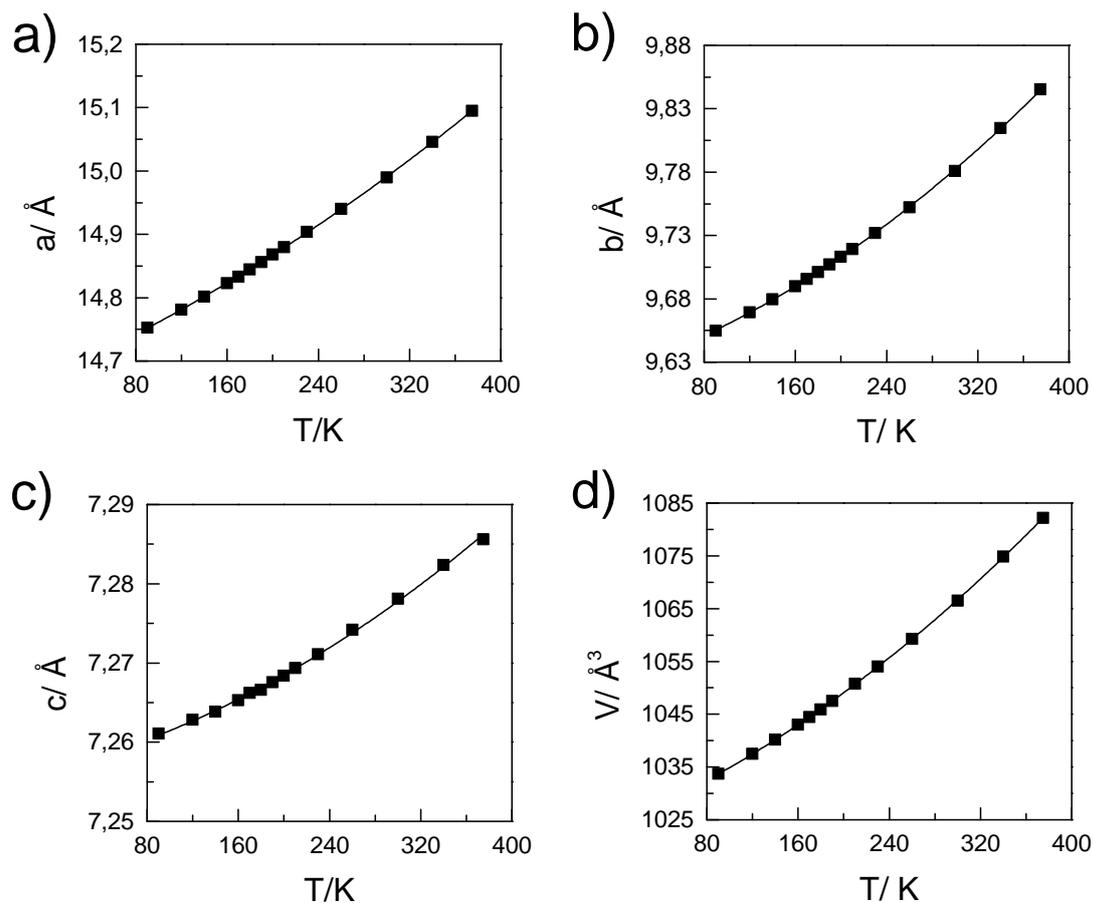


FIGURE V.14 – Évolution des paramètres et du volume de maille en fonction de la température dans la phase (I) du 1,3-dibromoadamantane. Les lignes correspondent aux ajustements polynomiaux.

Sur l'intervalle de température considéré, la dilatation thermique est de l'ordre de 24 % et 20 % respectivement dans les directions des axes a et b. Elle est seulement de l'ordre de 3,3 % dans la direction de c. Cette différence peut être reliée au fait que la densité des liaisons halogène-halogène est plus forte dans cette direction qui est très proche de la résultante des dipôles C-Br. La dilatation volumique sur cet intervalle est relativement faible de l'ordre de 5 %.

V.4 Étude thermique et structurale du 1,3-adamantanediol

V.4.1 Analyse thermique à pression normale

Le thermogramme du 1,3-adamantanediol (figure V.15) permet de conclure que ce composé possède deux phases solides. La transition de phase (II-I) a été observée à la température $T_{II-I} = 450,3 \pm 0,5$ K avec une variation d'enthalpie de $\Delta H_{II-I} = 26 \pm 2$ kJ.mol⁻¹ et une variation d'entropie $\Delta S_{II-I} = (6,94 \pm 0,50)R$. La fusion du matériau intervient à $T_{I-L} = 588,9 \pm 0,5$ K avec une variation d'enthalpie $\Delta H_{I-L} = 11 \pm 1$ kJ.mol⁻¹ et une variation de l'entropie $\Delta S_{I-L} = (2,24 \pm 0,06)R$.

Les variations d'entropie à la transition (II-I) (6,94)R et à la fusion (I-L) (2,24)R montrent que nous avons à faire à une phase I désordonnée orientationnellement (phase plastique) et une phase II ordonnée en se référant à la valeur citée par Timmermans pour les phases désordonnées orientationnellement (2,5R).

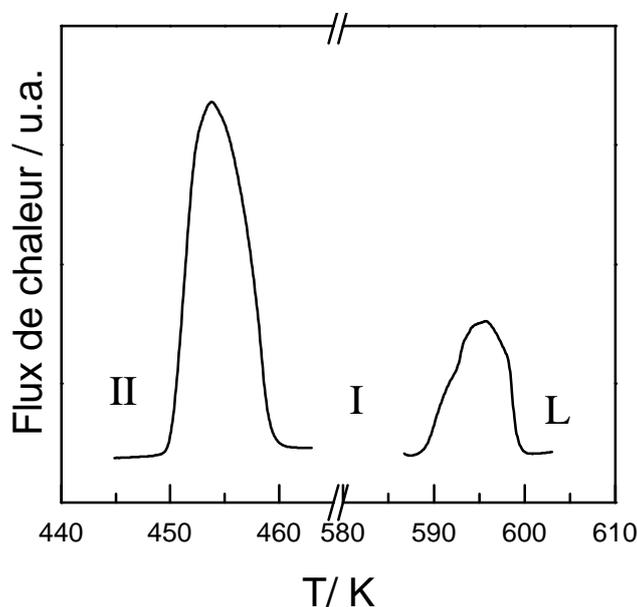


FIGURE V.15 – Thermogramme (DSC) pour la transition endothermique (solide-solide) et pour la fusion du 1,3-adamantanediol.

Étant donné que notre système d'analyse thermique à haute pression ne peut pas fonctionner au-delà de 500 K et que les températures de la transition (II-I) et de la fusion sont supérieures à cette limite, nous n'avons pas pu réaliser l'étude thermique à haute pression du 1,3-adamantanediol.

V.4.2 Étude structurale

La température de transition solide-solide est élevée, $T_{II-I} = 450,3 \pm 0,5$ K, par conséquent notre équipement de diffraction des RX ne permet pas de réaliser l'étude de la phase haute température (I). L'analyse cristallographique s'est limitée à la résolution de la structure de la phase (II) à température ambiante et à l'étude de l'évolution des paramètres cristallins en fonction de la température de 90 K à 360 K.

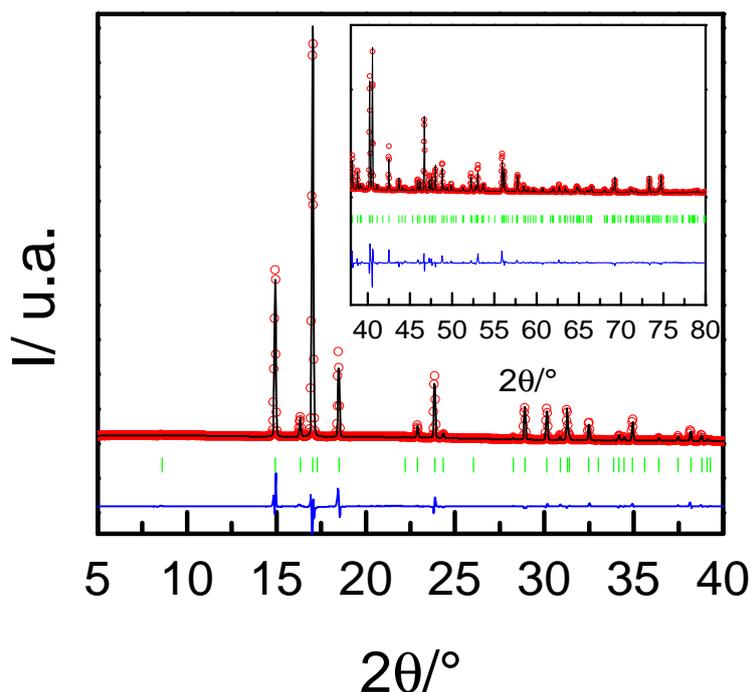


FIGURE V.16 – Superposition des spectres de diffraction X pour la phase hexagonale II de 1,3-adamantane-1,3-diol à 294 K de groupe d'espace $P6_3/mcm$: expérimental (cercles rouges), calculé après affinement Rietveld (ligne noire), différence entre les deux (ligne bleue) et les positions des réflexions de Bragg (tiret verticaux) L'insertion correspond aux données entre 40° et 80° (amplifiées par un facteur 10).

V.4.2.a Structure de phase basse température (II)

La structure cristalline de la phase (II) du 1,3-adamantane-1,3-diol est ordonnée orientationnellement, de maille hexagonale et de groupe d'espace ($P6_3/mcm$, $Z=6$) avec $a=b=11,8491(5)$ Å et $c=10,8431(6)$ Å. La structure cristalline (II), est caractérisée par l'existence d'un désordre au niveau de l'atome d'hydrogène lié à l'atome d'oxygène, ce désordre est dû au fait que la molécule est positionnée sur un miroir contenant a et c (ou sur un miroir contenant b et c puisque la maille est hexagonale). Ce même type de désordre a été observé dans le cas du composé 1-adamantaneméthanol (chapitre IV). Mais dans le cas du 1,3-adamantane-1,3-diol, la molécule se situe en plus sur un deuxième miroir perpendiculaire à l'axe c . Par conséquent, l'unité asymétrique est représentée par un quart de la molécule ($Z'=0,25$).

Pour la résolution de la structure, l'unique degré de liberté considéré est la translation suivant l'axe a (ou b) puisque la molécule est positionnée sur deux miroirs. Dû au désordre de l'atome d'hydrogène lié à l'oxygène, il n'est pas possible d'effectuer une minimisation de l'énergie du réseau cristallin. Les spectres calculé et mesuré sont superposés dans la figure V.16. Le facteur d'accord final entre les spectres calculé et mesuré est de 9,03 %.

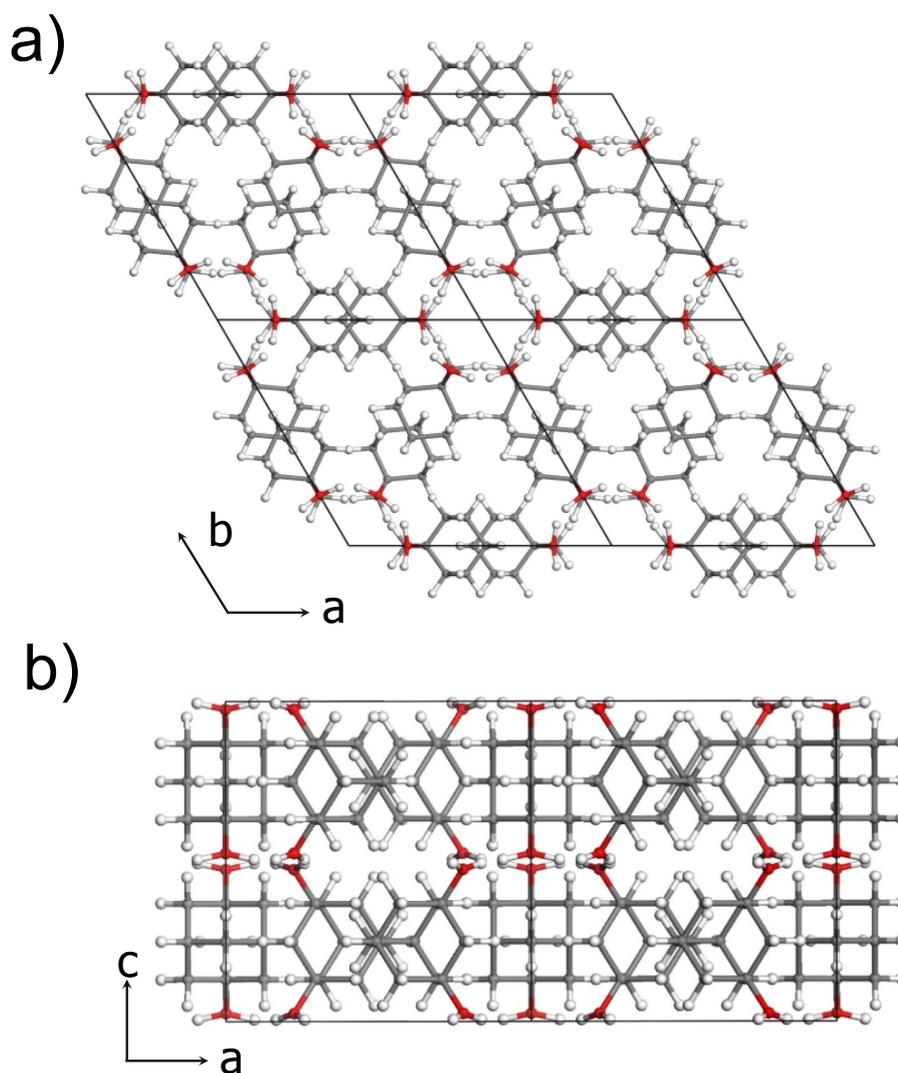


FIGURE V.17 – Structure de la phase II ($P6_3/mcm$, $Z=6$) à température ambiante du 1,3-adamantediol a) dans le plan (*a,b*) et b) perpendiculairement à *b*.

La cohésion cristalline est gouvernée par des liaisons de van der Waals et des liaisons hydrogène. Les deux projections de la structure de la phase II données à la figure V.17 (une dans le plan (*a, b*) à la figure V.17-a) et l'autre perpendiculaire à l'axe *b* à la figure V.17-b) montrent l'arrangement de ces différentes liaisons intermoléculaires.

Concernant les liaisons hydrogène, elles sont organisées sous forme d'un hexagone perpendiculaire à l'axe *c* et rassemblant les 6 homologues du dipôle moléculaire O-H (figure V.17-a)). Les liaisons hydrogène sont caractérisées par les distances O...O et H...O de 2,704(2) Å, 1,818(2) Å respectivement et l'angle O-H...O de 148,8(2)°.

Concernant les interactions de van der Waals, elles se distinguent par deux courtes distances (très légère-

ment inférieures à la somme des rayons de van der Waals) : 2,166(2) Å pour H3...H3 et 2,122(3) Å pour H22...H22. Cependant, il est à noter que ces distances intermoléculaires peuvent varier légèrement en fonction du modèle utilisé pour minimiser l'énergie de la molécule (dans notre cas la distance C-H dans le bloc rigide était de 1,09 Å, en prenant 1,00 Å, on obtiendrait 2,30 Å et 2,29 Å respectivement pour H3...H3 et H22...H22).

Concernant la phase (I), les caractéristiques thermodynamiques que nous avons présentées dans le paragraphe précédent, nous permettent de conclure que cette phase présente une structure désordonnée orientationnellement (phase plastique et, par conséquent à une structure plus symétrique que de la structure hexagonale de la phase (II) (cubique par exemple).

V.4.2.b Évolution des paramètres de maille en fonction de la température

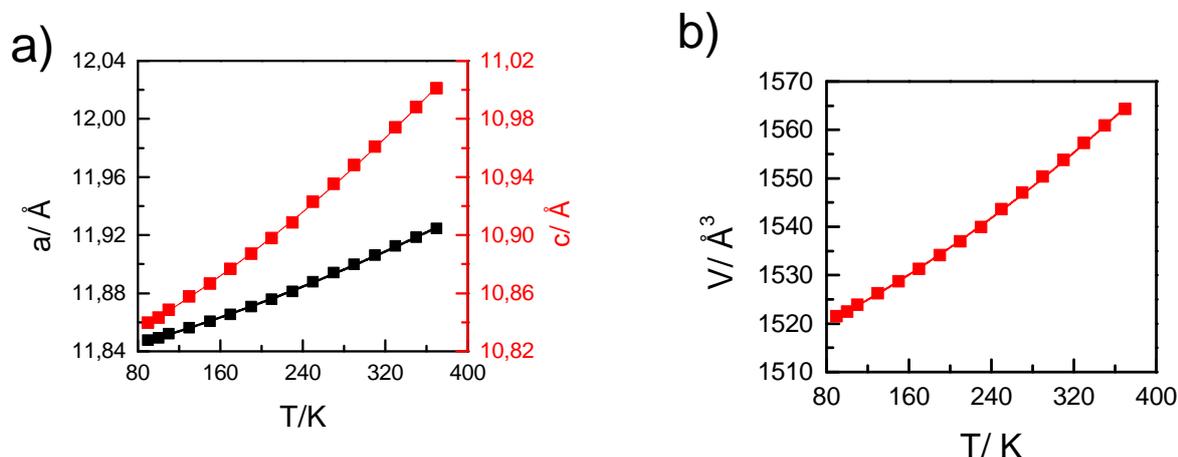


FIGURE V.18 – Évolution des paramètres et du volume de la maille en fonction de la température dans la phase (II) du 1,3-adamantediol. Les lignes correspondent aux ajustements polynomiaux.

Des mesures de diffraction des rayons X en fonction de la température entre (90K-360K) ont permis de tracer l'évolution des paramètres et du volume de la maille hexagonale dans la phase (II) (voir figure V.18). Les ajustements polynomiaux de cette évolution sont les suivants : $a = [11,8296(9) + 1,74(9) \cdot 10^{-4} T + 2,3(2) \cdot 10^{-7} \cdot T^2] \text{Å}$ et $c = [10,805(2) + 3,3(2) \cdot 10^{-4} T + 5,4(4) \cdot 10^{-7} \cdot T^2] \text{Å}$. Sur l'intervalle de température considéré, la dilatation thermique est de l'ordre de 14% dans la direction de c et seulement de 6% dans les directions a et b . Cette différence peut être reliée au fait que la densité des liaisons hydrogène est plus forte dans la direction du plan (a , b). La dilatation volumique sur cet intervalle est relativement élevée de l'ordre de 21%.

Les données thermodynamiques et structurales des trois composées di-substitués sont résumées dans les deux tableaux (V.1 et V.2).

TABLE V.1 – Grandeurs thermodynamiques pour les 1,3-diméthyladamantane, 1,3-dibromoadamantane, 1,3-dibromoadamantane et 1,3-adamantanediol. Températures de transitions (T), variations d'enthalpies (ΔH), variations d'entropies (ΔS) et pente (dT/dp) exp déterminées à partir des mesures d'analyse thermiques. Variations du volume ($\Delta \nu^{XR}$) déterminées à partir des mesures de diffraction des rayons X sur poudre. Variations du volume ($\Delta \nu^{HP}$) dérivées de l'application de l'équation de Clausius-Clapeyron (dT/dp)^{CC} à la pression normale. a ref Clark *et al.* [1977], b ref Huang *et al.* [1991], c ref Varushchenko *et al.* [2005], d ref Schneider *et al.* [1964]

Transition	1,3-dibromoadamantane		1,3-adamantanediol		1,3-diméthyladamantane	
	I(O) \rightarrow L	II(H) \rightarrow I(X)	I(X) \rightarrow L	II(P2 ₁ /c) \rightarrow I(H)	I(H) \rightarrow L	I(H) \rightarrow L
T/K	382,1	450,3 \pm 0,5	588,9 \pm 0,5	222,6 \pm 0,5	246,8 \pm 0,5	245 ^a 244 ^b
ΔH /kJ.mol ⁻¹	10,7	26 \pm 2	11 \pm 1	-	247,79 \pm 0,01 ^c	243 ^d
ΔS /J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	28,0	57,73	18,67	9,3 \pm 0,4 7,36 \pm 0,36 ^a 7,65 ^b	1,47 \pm 0,07 0,92 \pm 0,01 ^a 0,94 ^b	1,541 \pm 0,004 ^c
(dT _c /dp) ^{exp} /K.MPa ⁻¹	0,366 \pm 0,016	-	-	41,8 \pm 1,9 33,31 ^a 34,6 ^b	6,0 \pm 0,3 3,76 ^a 3,85 ^b	6,22 \pm 0,02 ^c
$\Delta \nu^{XR}$ /cm ³ .mol ⁻¹	-	-	-	0,331 \pm 0,007	0,462 \pm 0,006	3,4 \pm 0,5
$\Delta \nu^{HP}$ /cm ³ .mol ⁻¹	10,25	-	-	11,4 \pm 0,3 13,8 \pm 0,9	2,80 \pm 0,17	

TABLE V.2 – Données cristallographiques pour les phases (II) du 1,3-diméthyladamantane, (I) du 1,3-dibromoadamantane et (II) du 1,3-adamantanediol à partir des analyses de diffraction des rayons X sur poudre.

Phase	Phase II	Phase I	Phase II
Formule	C ₁₂ H ₂₀	C ₁₀ H ₁₄ Br ₂	C ₁₀ H ₁₆ O ₂
FW(g.mol ⁻¹)	164,29	294,03	168,23
Système cristallin	monoclinique	orthorhombique	hexagonal
Groupe d'espace	P2 ₁ /c	Pmna	P6 ₃ /mcm
T(K)	120(1)	294(1)	100(1)
Longueur d'onde (Å)	1,5406	1,5406	1,5406
Paramètre de maille (Å)	a= 7,7576(18) b= 12,085(2) c= 11,707(2) $\alpha= 90^\circ$ $\beta= 112,27(1)^\circ$ $\gamma= 90^\circ$	a= 14,979(1) b= 9,767(6) c= 7,273(5) $\alpha= 90^\circ$ $\beta= 90^\circ$ $\gamma= 90^\circ$	a= 11,8491(5) b= 11,8491(5) c= 10,8431(6) $\alpha= 90^\circ$ $\beta= 90^\circ$ $\gamma= 120^\circ$
Z(Z')	4(1)	4(0,5)	4(0,25)
V(Å ³)	1015,7(3)	1065,5(3)	1540,5(5)
R _{wp}	6,62 %	7,36 %	9,03 %
R _p	4,50 %	5,07 %	5,62 %

V.5 Conclusion

1,3-diméthyladamantane présente une phase monoclinique ordonnée à basse température (P2₁/c, Z = 4, Z' = 1), avec des paramètres de maille a = 7,7576 (18) Å, b = 12,085 (2) Å, c = 11,707 (2) Å et $\beta = 112,27 (1)^\circ$ à 120 K. Cette phase se transforme à $222,6 \pm 0,5$ K en une phase hexagonale désordonnée orientationnellement à haute température (P6₃/mmc, Z = 26) = 25,338 (10) Å et c = 13,131 (10) Å à 230 K, qui reste stable jusqu'au point de fusion à $246,8 \pm 0,5$ K à pression normale.

Par contre, pour le 1,3-dibromoadamantane ne présente pas de transition de phase solide-solide et reste dans l'intervalle de température étudié orthorhombique (Pnma, Z= 4, Z' = 0,5) avec a= 14,9792(9) Å, b= 9,7677(6) Å et c= 7,2734(5) Å à 294K.

Le 1,3-adamantanediol présente une transition de phase (solide-solide) d'une phase solide ordonnée orientationnellement II vers une phase plastique I. La structure de la phase II est déterminée à 100K est hexagonale, (P6₃/mcm, Z = 6, Z' = 0,25), avec a = b = 11,8491(5) Å, c = 10,8431(6) Å. Le désordre statistique concernant l'atome d'hydrogène lié à l'atome d'oxygène a été mis en évidence par le positionnement de la molécule sur deux miroirs.

Les effets stériques et les interactions intermoléculaires dues à la nature du substituant jouent un rôle majeur sur le comportement de polymorphisme de ces dérivés de l'adamantane.

Conclusion générale

Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude du polymorphisme, de la dynamique et des transitions de phases dans cinq dérivés de l'adamantane.

- 2 dérivés monosubstitués : 1-fluoroadamantane (chapitre III) et 1-adamantaneméthanol (chapitre IV)
- et 3 dérivés disubstitués : 1,3-diméthyladamantane, 1,3-dibromoadamantane et 1,3-adamantanediol (chapitre V).

Nos résultats sont issus principalement de mesures basées sur des études thermiques et cristallographiques. Elles ont été complétées par des études spectroscopiques diélectriques, vibrationnelles et par microscopie GSH.

Dans ce qui suit, nous présentons un bref aperçu de nos résultats.

Concernant le 1-fluoroadamantane, nous avons déterminé pour la première fois les deux structures à basse température (III et II). Nous avons mis en évidence une nouvelle transition de phase (III-II) du second ordre présentant un paramètre d'ordre lié à l'évolution de l'angle ψ entre la projection du dipôle C-F dans le plan (a,b) et l'axe a ou b cristallographique en fonction de la température.

L'étude diélectrique dans les phases basse température nous a permis de mettre en évidence trois types de relaxations :

- Une relaxation principale α associée à une autre relaxation α' , corrélée avec le désordre statistique de l'atome du fluor dans les structures des deux phases basse température (tétraogonales). La première relaxation α est associée à des rotations autour d'un axe d'ordre 2 et la plus rapide α' est associée à des rotations autour d'un axe 3.
- Une relaxation secondaire β , de type Johari-Goldstein, observée à très basse température au-dessous de la température de la transition vitreuse ($T=92\text{K}$).

Nous avons ainsi mis en évidence, et pour la première fois, l'existence d'une double relaxation associée à deux mouvements de réorientations compatibles avec le réseau et la symétrie.

Une telle caractéristique ne peut être partagée que par des systèmes ayant un désordre orientationnel où les interactions intermoléculaires sont fortement anisotropes.

De même pour le 1-adamantaneméthanol, nous avons résolu les structures de la phase haute température (I) et celle de la basse température (II). Nous avons montré que la transition II-I est du second ordre et qu'elle peut être décrite par un paramètre ordre. Dans ce cas, le paramètre d'ordre de la transition de phase de seconde ordre (II-I) est exprimé en fonction de l'évolution de l'angle β de la phase monoclinique (II) étroitement lié à l'évolution du taux de désordre de l'atome hydrogène H lié à l'atome oxygène O.

Une autre analyse vibrationnelle basée essentiellement sur le suivi de l'évolution des modes (-OH) en fonction de la température conduit à confirmer le caractère ordre-désordre de la transition impliquant la liaison (O-H) dans le processus de changement de phase.

Concernant les composés disubstitués 1,3-di-X-adamantane (X= CH₃, Br, OH). Nous avons pu déterminer les structures cristallines des phases basse températures du 1,3-diméthyladamantane et 1,3-adamantanediol. Par contre dans le cas du 1,3-dibromoadamantane, aucune transition de phase n'a été observée, la structure déterminée montre que la phase solide est ordonnée.

Notons qu'il n'existe aucun lien entre les structures cristallines des trois composés. Ceci est dû aux différences des liaisons intermoléculaires mises en jeu dans les empilements moléculaires.

Annexe A

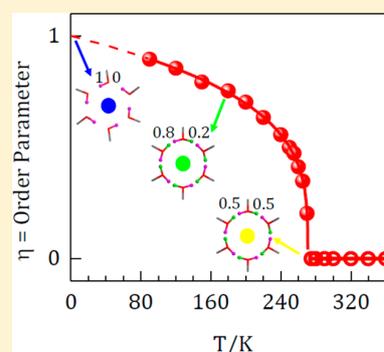
Publications

Phase Transition in Hydrogen-Bonded 1-Adamantane-methanol

Bacem Ben Hassine,^{†,§} Philippe Negrier,[†] María Barrio,[‡] Denise Mondieig,[†] Stéphane Massip,^{||} and Josep Ll. Tamarit^{*,‡}[†]LOMA, UMR 5798, F-33400 Talence, France, CNRS, LOMA, UMR 5798, Université de Bordeaux, F-33400 Talence, France[‡]Grup de Caracterització de Materials, Departament de Física i Enginyeria Nuclear, ETSEIB, Diagonal 647, Universitat Politècnica de Catalunya, 08028 Barcelona, Catalonia, Spain[§]Laboratoire des Matériaux Céramiques Composites et Polymères, LaMaCoP, Département Physique, Faculté des Sciences de Sfax, 3000 Sfax, Tunisia^{||}Institut Européen Chimie & Biologie, Université de Bordeaux, CNRS UMS 3033, INSERM US001, F-33607 Pessac, France

S Supporting Information

ABSTRACT: The polymorphism of 1-adamantane-methanol $C_{11}H_{18}O$ has been investigated by differential thermal analysis and single-crystal and powder X-ray diffraction. Below the melting temperature (389.5 ± 0.4 K), this compound exhibits an orthorhombic phase (phase I, $Pnmm$, $Z = 12$, $Z' = 1.5$). The melting enthalpy was determined to be 20.5 ± 0.4 kJ mol⁻¹, i.e., with an entropy change of $(6.34 \pm 0.13)R$, which is much higher than the quoted value from Timmermans for the melting orientationally disordered phases (2.SR), thus supporting the orientationally ordered character of phase I. This orthorhombic phase I exhibits a statistical disorder of the hydrogen atom related to the oxygen atom, due to the position of one independent molecule on the mirror. At ca. 272 K, phase I transforms continuously through an order–disorder transition to a low-temperature monoclinic phase II ($P2_1/n$, $Z = 12$, $Z' = 3$). The monoclinic and orthorhombic phases are related by a group–subgroup relationship, which perfectly agrees with the continuous character of the II to I transition. Moreover, by a convenient choice of an order parameter related to the continuous tilt of the c -axis, the critical exponent for this transition is found to be close to the theoretical prediction of the three-dimensional Ising model (with a critical exponent of ca. 0.27).



1. INTRODUCTION

Diamondoids are organic compounds with unique structures and properties. This family of compounds is one of the best candidates for a self-assembled process in a large number of applications as chemical processes, many applications in nanotechnology as well as in biological and pharmaceutical domains.^{1–6}

Diamondoids have recently acquired great interest owing to their important role in industrial chemicals, in particular, for building up organic crystals with large cavities and useful physical and chemical properties.^{7–12}

The simplest member of the diamondoid group is the adamantane molecule, $C_{10}H_{16}$, which is a rigid molecule with point group symmetry T_d formed by 10 carbon atoms arranged as a single diamond cage surrounded by 16 hydrogen atoms.¹³

Recently, adamantane derivative molecules have been used for gel systems by mixing 1-adamantanecarboxylic acid and 1-adamantylamine owing to the hydrogen bonding between carboxylic acid and amine groups.¹⁴ This system is seen as a colloidal system with nanometer particles (formed by the aforementioned molecules strongly linked) interacting through van der Waals forces.

The replacement of one or more hydrogen atoms in the molecule of adamantane by a substituent X ($X = OH, F, Cl, I,$

etc.) modifies the symmetry of the molecule, its polarity, intermolecular interactions, and steric effects, in particular, in solid phases. There are two positions on the adamantane cage where single substitution can occur: the 1-X position, with a highly reactive tertiary carbon, where the molecule retains a C_{3v} point-group symmetry, and the 2-X position, with a secondary less reactive carbon atom, which gives rise to molecules with C_{2v} symmetry. Although the number of studies concerning 2-X-adamantane derivatives is less extensive, detailed polymorphic studies have also been reported.^{15–22}

The phase behavior of the 1-X adamantane compounds varies according to the substituent. Most of these derivatives show up an orientationally disordered (plastic) phase prior to fusion, for example, 1-chloroadamantane, 1-bromoadamantane, and 1-cyanoadamantane. However, in the case of 1-iodoadamantane, the high-temperature phase is not orientationally disordered.^{23–26}

These compounds also may have one or several solid–solid transitions. For example, 1-chloroadamantane and 1-bromoadamantane exhibit one and two solid–solid phase transitions,

Received: June 3, 2015

Revised: June 25, 2015

Published: June 29, 2015

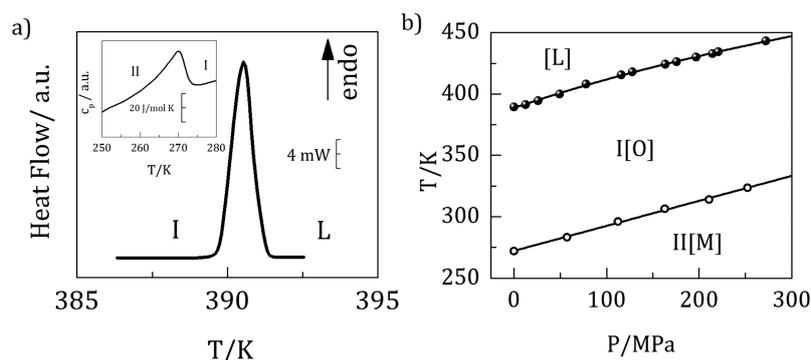


Figure 1. (a) DTA curve of the solid to liquid transition for 1-adamantane-methanol. Inset: Relative specific heat across the solid–solid transition. (b) Solid–solid (empty circles) and melting (full circles) transition temperature curves as a function of pressure. (Some differential analysis curves for a selected pressure values are shown in Supporting Information.)

respectively.²⁷ These adamantane derivatives show a rich polymorphic behavior that has largely been studied.^{28–36}

The physical and chemical properties, even for the simple adamantane derivatives, have not been studied for some of them in which the substitution concerns more than a halogen atom. Among these adamantane derivatives, 1-CH₂OH-adamantane (1-adamantane-methanol, C₁₁H₁₈O) is one for which no studies have been conducted until the present. In this paper, the polymorphism of this compound and the mechanisms of solid–solid transitions have been undertaken by means of a combination of several experimental techniques, thermal analysis and powder and single-crystal X-ray diffraction. The structures for the different phases have been determined and compared for the first time.

2. EXPERIMENTAL DETAILS

2.1. Materials. 1-Adamantane-methanol (C₁₁H₁₈O) was purchased from Sigma-Aldrich with a purity of 99%. It was used after further purification by sublimation under partial vacuum at 323 K.

2.2. Differential Thermal Analysis. The thermal properties of the phase transitions (temperature and enthalpy changes) were determined by a PerkinElmer DSC-7 instrument. Heating and cooling rates of (2 K·min⁻¹ and 10 K·min⁻¹) under a constant nitrogen stream and powder samples with mass between 4 mg and 10 mg were used. A TA-Instruments Q100 system was used with an intracooler system for the low-temperature specific heat measurements through the modulation function. In such a case, scanning rates of 1 K·min⁻¹ with modulation of ±0.5 K every 60 s were used.

2.3. High-Pressure Differential Thermal Analysis. The transitions were studied with homemade high-pressure differential thermal analyzers (HP-DTA) for low- and for high-temperature.³⁷ These systems enabled us to cover a temperature range between 200 and 470 K within a pressure range from normal pressure to 300 MPa. Samples were sealed in cylindrical tin pans by melting the studied substance taking care that no residual air remains. HP-DTA scans were carried out with a heating rate of 2 K·min⁻¹.

2.4. Powder X-ray Diffraction Measurements. Powder X-ray diffraction data were collected by means of a horizontally mounted INEL cylindrical position-sensitive detector (CPS 120). The detector, used in Debye–Scherrer geometry, is constituted by channels, providing an angular step of 0.029° (2θ) between 4° and 120°. Monochromatic Cu K_{α1} radiation (λ = 1.5406 Å) was selected with an asymmetric focusing incident-beam curved quartz monochromator. The angular linearity deviation in position-sensitive detector (PSD) was corrected according to the recommended procedure with external calibration and was performed by means of cubic spline fittings.³⁸ We used the Na₂Ca₂Al₂F₁₄ cubic phase mixed with silver behenate. The generator power was set to 1.0 kW (40 kV and 25 mA). The peak positions were determined by pseudo-Voigt fittings using the Peakoc

application from Diffractinel software.³⁹ The samples were introduced into 0.5 mm diameter Lindemann capillaries which rotate along their longitudinal axes during data collection to prevent the effects of the preferred orientations. The system is equipped with a liquid nitrogen 600 series Cryostream Cooler from Oxford Cryosystems with a temperature accuracy of 0.1 K and similar to fluctuations. The X-ray profiles were acquired isothermally after cooling and heating back so that the temperature range was scanned at the intervals of 20 K and less when the transition was approached.

The indexing of the X-ray powder diffraction patterns, structure solutions, Pawley and Rietveld refinements were performed using Materials Studio Program (MS Modeling (Materials Studio), version 5.5; <http://www.accelrys.com>).⁴⁰

2.5. Single-Crystal X-ray Diffraction Measurements. Several single crystals with different morphologies were picked from the raw product. Because of the twinning tendency, a very small single crystal (0.20 × 0.12 × 0.08 mm³) was chosen.

The single-crystal X-ray diffraction data were collected at 275 K with an FR-X Rigaku diffractometer with rotating anode Cu–K_α radiation (λ = 1.54187 Å) and a Dectris Pilatus 200 K detector. The unit cell determination and data reduction were performed using the Crystal Clear program suite⁴¹ on the full set of data. The structure was solved by direct methods and refined using Shelx 97⁴² suite of programs in the integrated WinGX system.⁴³ The positions of the H atoms were deduced from the coordinates of the non-H atoms and confirmed by Fourier synthesis. The non-H atoms were refined with anisotropic temperature parameters.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The normal pressure thermal analysis of 1-adamantane-methanol was performed from 250 K up to the melting. The thermograms (Figure 1a) have revealed a spread-out endothermic effect peaking at ca. 272 K associated with a solid–solid transition and an endothermic peak corresponding to the melting, $T_{\text{onset}} = 389.5 \pm 0.4$ K, with an enthalpy change of 20.5 ± 0.4 kJ mol⁻¹. The inset of Figure 1 depicts the specific heat C_p measured by means of modulated calorimetry across the II to I transition. The shape of C_p variation with temperature is clearly reminiscent of a high-order phase transition. Both II to I and I to liquid temperature transitions increased on increasing pressure (Figure 1b). The II–I curve is found to be linear ($T = ap + T_0$ with $a = 0.203 \pm 0.004$ MPa⁻¹ and $T_0 = 272.27 \pm 0.69$ K), whereas the melting curve is slightly convex, i.e., dT/dp decreases on increasing pressure. In that case, the Anderson-Anderson equation $T = k_1(1 + (k_2/k_3)p)^{1/k_3}$ ⁴⁴ was used for describing the experimental points. The best fit (solid line in Figure 1b) was obtained for $k_1 = 388.6 \pm 0.4$ K, $k_2 = 4.9 \pm 0.6$, and $k_3 = 1487 \pm 68$. Within the limit of p

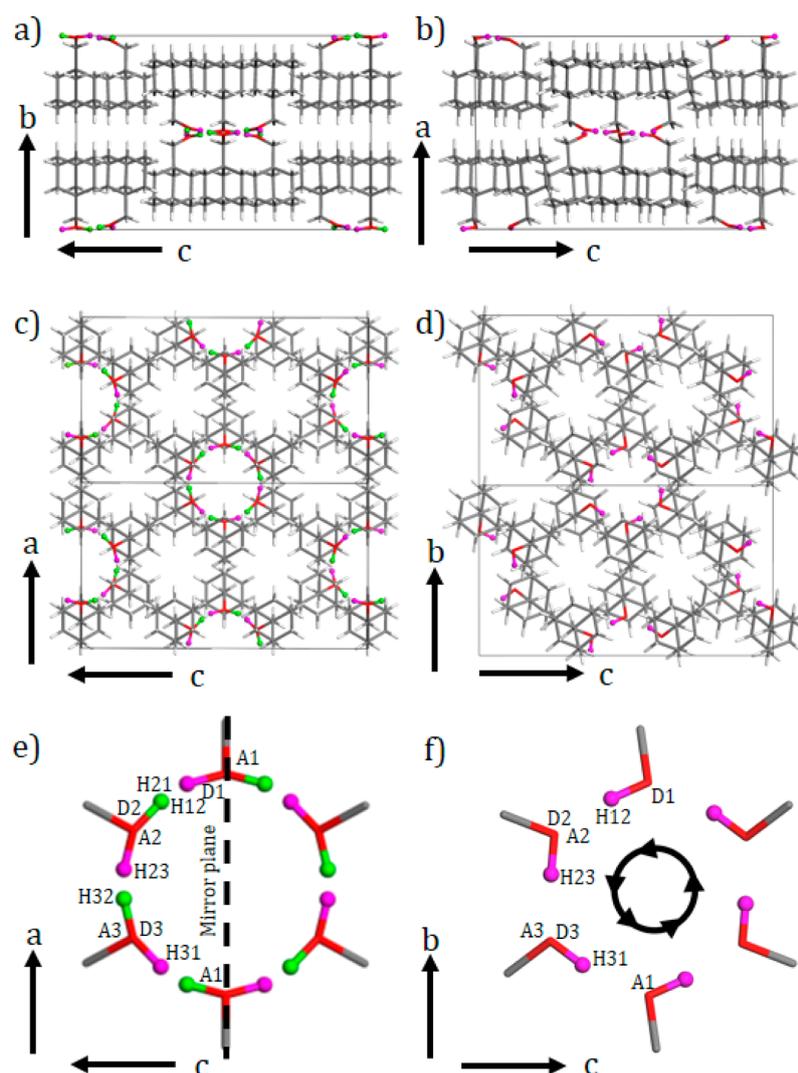


Figure 2. Crystal structures of 1-adamantane-methanol phase I at 275 K (left panels, (a) along *a* and (c) along *b*) and phase II at 90 K (right panels, (b) along *b* and (d) along *a*). Panels (e) and (f) depict the intermolecular hydrogen bond scheme for phases I (along *b* planes) and II (along *a* planes), respectively. A and D indicate the acceptor and donor character of the oxygen atoms.

$\rightarrow 0$, $((dT/dp))_{p \rightarrow 0} = (k_1/k_3) = (0.261 \pm 0.012) \text{ K} \cdot \text{MPa}^{-1}$. According to the Clausius–Clapeyron equation, $((dT/dp)) = (\Delta v/\Delta s) = (T\Delta v/\Delta h)$, where Δs and Δh are the entropy and the enthalpy changes at the transition, a volume change at the melting temperature T of $(\Delta v = v_L - v_s = 13.8 \pm 0.6) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ is inferred. Such a volume change provides a relative volume change of $(v_L/v_s) = 1.29 \pm 0.05$, with $v_s = 152.7 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, is the volume of the solid phase obtained at the melting point by extrapolating the values obtained by means of X-ray diffraction, which agrees with the values obtained for many organic systems, for which $(v_L/v_s) = 1.10 \pm 0.07$.⁴⁵ In addition, it must be mentioned that both the volume change at the melting and the slope of the two-phase coexistence curve, $((dT/dp))$, are close to the volume change at the ordered to orientationally disordered transition for some adamantane derivatives,^{46–48} thus reinforcing the orientationally ordered character of phase I for the case here studied. Moreover, the changes of the thermodynamic properties at the melting process do not correlate with the relationships established for orientationally disordered phases.^{49,50}

The structure of phase I was solved by means of high-resolution X-ray single-crystal diffraction patterns at 275 K. The lattice of phase I was determined as orthorhombic, space group *Pnmm* and $Z = 12$. There are two independent molecules, one molecule in a general position and the other one on the mirror, so $Z' = 1.5$ (see Figure 2a,c). This orthorhombic phase exhibits a statistical disorder concerning the hydrogen atom related to the oxygen atom, due to the position of the independent molecule on the mirror. In order to highlight this disorder, the hydrogen atoms whose occupancy rate is 0.5 are represented by full green and pink circles.

The cohesion of the structure is ensured both by hydrogen bonds and van der Waals interactions alternatively (see Figure 2a,b). Figure 2e shows the arrangement of the hydrogen bonds in phase I at 275 K. The structure consists of a three-dimensional (3D) hydrogen bond network along the *b* plane but connecting molecules along the *b* axis (see Figure 2a) in such a way that six molecules form a hexagon-shaped structure (Figure 2e) in which molecular dipoles point to. The intermolecular distances $\text{O} \cdots \text{O}$ of hydrogen bond are between

2.628 and 2.644 Å, and the angles O–H...O range from 154° to 158° for the two independent molecules (see Table 1). These

Table 1. Hydrogen Bond Angles (O–H...O) and Distances (O...O) for Phases I and II

phase	angles O–H...O (deg)	distances O...O (Å)
I	D1–H12...A2	154
	D2–H21...A1	157
	D3–H32...A2	158
II	D1–H12...A2	172
	D2–H23...A3	171
	D3–H31...A1	168

results reflect strong hydrogen bonds and consistently strong intermolecular interactions. The existence of a mirror implies that the hydrogen bond related to oxygen is disordered, and then the hydrogen atoms attached to the oxygen atom have an occupancy factor of 0.5. Such strong interactions consist of the high value of the melting entropy change, $(6.34 \pm 0.13)R$, i.e., much higher than the characteristic value of $2.5R$ established by Timmermans⁵¹ as an upper bound for orientationally disordered (plastic) phases. On these grounds, 1-adamantane-methanol is one of the few 1-X-adamantane derivatives without a high-temperature orientationally disordered phase.

On cooling from phase I to phase II, the single crystal was always damaged, so the structure of phase II was undertaken through high-resolution X-ray powder diffraction. The lattice of the low-temperature phase II was determined at 90 K as monoclinic by means of X-Cell software, available in the module Powder Indexing of Materials Studio. Systematic absences enable us to determine the space group, which was compatible with the $P2_1/n$ space group, and according to a reasonable density and compatibility between the zero volume change at the II–I transition, $Z = 12$ was assigned. Pawley refinement,⁵² which minimizes the weighted R -factor, R_{wp} , describing the agreement between the experimental and the simulated patterns, helps to confirm the indexing result and the systematic absences, thus confirming the space group. The unit-cell parameters refined are gathered in Table 2. The final Rietveld refinement,⁵³ position, and orientation of the molecule, within the rigid-body constraint, with a single overall isotropic displacement parameter and preferred orientation were refined using the Rietveld–Toraya function.⁵⁴ The final refined pattern is depicted in Figure 3 together with the experimental and refined pattern difference. The representation of the structure obtained for phase II is displayed in Figure 2d (in this figure the hydrogen atoms are represented by full pink circles). Broadly speaking, the overall packing of phase II is quite similar to that of phase I, with the obvious difference of the breakdown of the mirror plane. The arrangement of the hydrogen bonds for phase II at 90 K is presented in Figure 2f. The shorter O...O hydrogen bonds distances in phase II are 2.587 and 2.604 Å, with O–H...O angles of 172° and 171°, close but shorter than those present in phase I, indicating a slightly stronger intermolecular interactions.

In order to check the intermolecular interactions, the isobaric thermal-expansion tensor has been determined.^{55–57}

To do so, lattice parameters as a function of temperature from 90 to 360 K were measured (see Table S1). Patterns were collected every 30 K and every 5 K close to the II–I transition. The variation of the lattice parameters with temperature is shown in Figure 4a,d. For the continuity in the settings, we

Table 2. Crystal Data for Phases I and II of 1-Adamantane-methanol from the X-ray Single Crystal and Powder Diffraction Analyses, Respectively

structure	phase II	phase I
formula	$C_{11}H_{18}O$	$C_{11}H_{18}O$
FW ($g\ mol^{-1}$)	166.25	166.25
crystal system	monoclinic	orthorhombic
space group	$P2_1/n$	$Pnmm$
T (K)	90(2)	275(2)
wavelength (Å)	1.5406	1.54187
unit cell dimensions (Å)	$a = 13.0675(7)$ $b = 11.2831(8)$ $c = 19.3721(14)$	$a = 11.4489(8)$ $b = 13.1094(9)$ $c = 19.6876(14)$
	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90.518^\circ(5)$ $\gamma = 90^\circ$	$\alpha = 90^\circ$ $\beta = 90^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Z (Z')	12(3)	12(1.5)
V (\AA^3)	2856.1(3)	2954.9(4)
D_x ($g\ cm^{-3}$)	1.160	1.121
R_{wp}	4.69%	
R_p	3.32%	
R_1 ($I > 2\sigma(I)$)		6.9%
wR_2 ($I > 2\sigma(I)$)		16.75%
R_1		10.65%
wR_2		18.15%

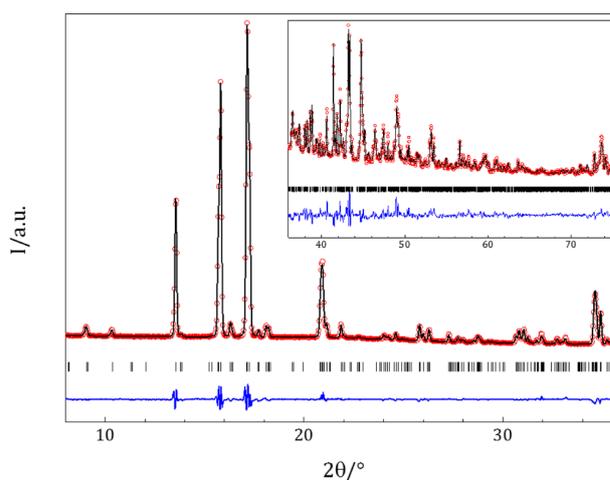


Figure 3. Experimental (red circles) and Rietveld refined (black line) diffraction patterns along with the difference profile (blue line) and Bragg reflections (vertical sticks) of the monoclinic $P2_1/n$ space group phase II of 1-adamantane-methanol at 90 K. Inset corresponds to the scale for the data between 35° and 75° magnified 10 times.

present a_{II} with b_I and b_{II} with a_I . The continuity in the variation of the parameters and the volume (see Figure 4) as a function of temperature indicate that the phase change is provided by a second-order transition with virtually no volume change, as revealed by the thermodynamic measurements.

The lattice parameters and unit cell volume were fitted by a standard least-squares method as a function of temperature, and the polynomials describing such a temperature variation are compiled in Table S2.

The thermal-expansion tensors are represented in Figure 5 for three temperatures. For the monoclinic phase, the tensor is defined by the principal coefficients, α_1 , α_2 , and α_3 and an angle between the principal direction and the crystallographic 2-fold

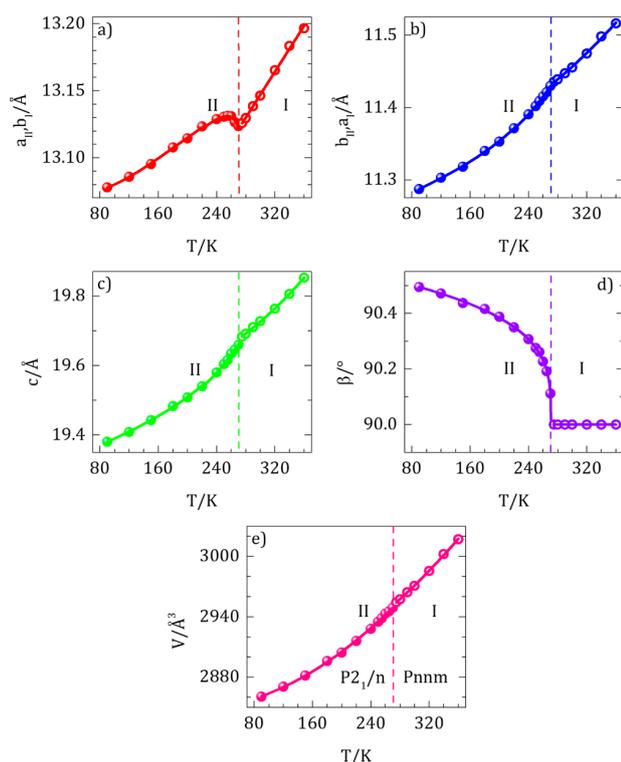


Figure 4. Variation of the lattice parameters and the volume as a function of temperature for phases II (full circles) and phase I (empty circles). Lines are the polynomial fits (see Table S2 in Supporting Information). The error bars are smaller than the size of the points.

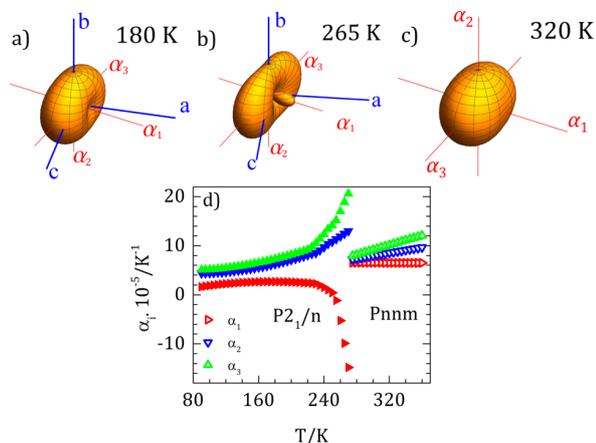


Figure 5. Thermal-expansion tensors for $P2_1/n$ monoclinic phase II (a and b) and Pnm orthorhombic phase I (c) and the eigenvalues α_i for the orthorhombic (empty symbols) and monoclinic (full symbols) phases as a function of temperature (d).

axis b , while for the orthorhombic phase, the eigenvectors are coincident with the crystal axes. Figure 5d shows the variations of the eigenvalues as a function of temperature for the two phases. Although the hydrogen bonds are mainly in the (bc) plane, the thermal expansion reveals stronger interactions in the direction α_1 (the “hard” direction) close to a , in which even negative values (contraction) are found. The soft direction, i.e., that with the weakest interaction (α_3) lies within the $(00l)$ plane. Such a direction for phase II becomes softer when

approaching the II to I transition, due to the oncoming appearance of the mirror plane.

According to the temperature variation of the β parameter (see Figure 4d) in which the β angle changes continuously on cooling from 90° around T_c to higher values and the subgroup–group relation between phase I and phase II, an order parameter η for a continuous (second order) II to I transition can be defined as

$$\eta(T) = \eta_0 + (\beta(T=0) - 90^\circ) \left[1 - \frac{T}{T_c} \right]^\gamma \quad (1)$$

where $\eta_0 = 90^\circ$ is the orthorhombic angle of phase I, $\beta(T=0)$ is the β angle at $T = 0$ K, T_c is the critical transition temperature, and γ is the critical exponent. A fit of eq 1 to the phase II data gives rise to $T_c = 270.71 \pm 0.18$ K, close to the calorimetric phase transition, and $\gamma = 0.269 \pm 0.004$, close to the theoretical prediction of 3D microscopic Ising model, i.e., 0.33.⁵⁸

This order–disorder phase transition can be interpreted microscopically by means of the disorder of the H atom linked to the O atom, lying on the mirror, in phase II, as it is for phase I, in which the H atom displays an occupancy factor of 50% (in both sides of the mirror plane, Figure 2e). Thus, on cooling phase II the H atom would increase the difference of the occupational factor between the two sites, as described in Figure 2f. In fact, at 90 K, the lowest temperature at which the structure has been solved, the occupancy factor of 1 of the sites (pink atom) is close to 1, with values of the angles of the hydrogen bonds close to 180° (the arrows in Figure 2f indicate the direction of the most probable direction of donor, acceptor directions). Within this image the decrease of the order parameter on increasing temperature (Figure 6) would be

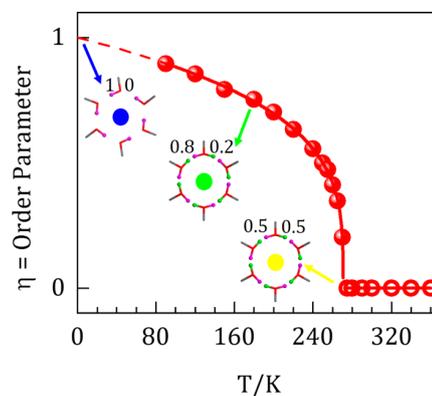


Figure 6. Order parameter η as a function of temperature for monoclinic phase I (full circles) and orthorhombic phase II (empty circles). Line corresponds to the fit according to eq 1. Pictures along the order parameter curve are hydrogen bond schemes with the occupational factor for the hydrogen of the $-OH$ group.

accompanied by an increase of the “symmetrization” of the occupational factor of the H atom of the hydroxyl group up to equal values (50%) at $T = T_c$, the temperature at which the equality of the occupational factors (together with the value of $\beta = 90^\circ$) makes the appearance of the symmetry plane and thus leading to the lattice the Pnm symmetry. Second-order phase transitions involving organic hydrogen-bonded crystals have recently been described,^{59–61} and even a Landau theory using an expansion of the free energy has been proposed.^{62,63}

4. CONCLUSION

The polymorphism of 1-adamantane-methanol has been studied from 90 K to the liquid state. The low-temperature phase II, which was found to be monoclinic with space group $P2_1/n$ ($Z = 12$, $Z' = 3$) transforms to the high-temperature phase I with space group $Pnmm$ ($Z = 12$, $Z' = 1.5$). The passage from the monoclinic phase to the orthorhombic phase is conducted by means of a second-order phase transition which carries a group–subgroup relationship, and its order is proved by a continuous tilt of the c -axis. The resolution of the crystal structures of both phases was carried out by exploiting X-ray diffraction data on powder (phase II) and on single-crystal (phase I). Both structures have a very close stacking of molecules with strong hydrogen bonds. Although both phases are built up through a 12 molecules per unit lattice, the number of independent molecules is reduced through a second-order phase transition which breaks the mirror symmetry present in phase I. The pressure–temperature phase diagram does not reveal the appearance of new phases. The volume and entropy change at the melting as well as the slope $((dT/dp))_{I \rightarrow L}$ of the two-phase coexistence curve thermodynamically reinforce the disordered character of phase I highlighted by the structural study, unlike most of 1-X-adamantane derivatives.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

Crystallographic information files (CIF) for monoclinic and orthorhombic phases I (at 275 K) and II (at 90 K) of 1-adamantane-methanol, lattice parameters as a function of temperature for both phases as well as their polynomial fits, and the melting and transition differential thermal analysis curves as a function of pressure. The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.cgd.5b00764.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: josep.luis.tamarit@upc.edu.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work has been partially supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation through Project FIS2014-54734-P and by the Generalitat de Catalunya under Project 2014 SGR-581.

■ REFERENCES

- Wang, Y. Y.; Kiopakis, E.; Lu, X. H.; Wegner, D.; Yamachika, R.; Dahl, J. E.; Carlson, R. M. K.; Louie, S. G.; Crommie, M. F. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 38–42.
- Yang, W. L.; Fabbri, J. D.; Willey, T. M.; Lee, J. R. I.; Dahl, J. E.; Carlson, R. M. K.; Schreiner, P. R.; Fokin, A. A.; Tkachenko, B. A.; Fokina, N. A.; Meevasana, W.; Mannella, N.; Tanaka, K.; Zhou, X. J.; van Buuren, T.; Kelly, M. A.; Hussain, Z.; Melosh, N. A.; Shen, Z.-X. *Science* **2007**, *316*, 1460–1462.
- Du, Q.-S.; Huang, R.-B. *Curr. Protein Peptide Sci.* **2012**, *13*, 205–210.
- De Clercq, E. *J. Clin. Virol.* **2004**, *30*, 115–133.
- Nicholson, K. G.; Wood, J. M.; Zambon, M. *Lancet* **2003**, *362*, 1733–1745.
- Cheon, Y. E.; Suh, M. P. *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 3961–3967.
- Elsaidi, S. K.; Mohamed, M. H.; Wojtas, L.; Chanthapally, A.; Pham, T.; Space, B.; Vittal, J. J.; Zaworotko, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 5072–5077.
- Schoedel, A.; Zaworotko, M. J. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1269–1282.
- Yamamoto, A.; Uehara, S.; Hamada, T.; et al. *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 4600–4606.
- Gunawan, M. A.; Hierso, J.-C.; Poinso, D.; et al. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 28–41.
- Hohman, J. N.; Claridge, Sh. A.; Kim, M.; Weiss, P. S. *Mater. Sci. Eng., R* **2010**, *70*, 188–208.
- McIntosh, G. C.; Yoon, M.; Berber, S.; Tomanek, D. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2004**, *70*, 045401.
- Vijayakumar, V.; Garg, A. B.; Godwal, B. K.; Sikka, S. K. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *330*, 275–280.
- Zhang, M.; Zukoski, Ch. F. *Langmuir* **2014**, *30*, 7540–7546.
- Negrier, Ph.; Barrio, M.; Tamarit, J. Ll.; Mondieig, D. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 9595–9603.
- Bazyleva, A. B.; Blokhin, A. V.; Kabo, G. J.; Kabo, A. G.; Sevruk, V. M. *Thermochim. Acta* **2006**, *451*, 65–72.
- Romanini, M.; Negrier, P.; Tamarit, J. Ll.; Capaccioli, S.; Barrio, M.; Pardo, L. C.; Mondieig, D. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2012**, *85*, 134201.
- Harvey, P. D.; Butler, I. S.; Gilson, D. F. R.; Wong, P. T. T. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 4546–4549.
- Negrier, P.; Barrio, M.; Romanini, M.; Tamarit, J. Ll.; Mondieig, D.; Krivchikov, A. I.; Kepinski, L.; Jezowski, A.; Szewczyk, D. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 2626–2632.
- Hara, K.; Katou, Y.; Osugi, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 687–691.
- Paroli, R. M.; Kawai, A. T.; Butler, A. S.; Gilson, D. R. *Can. J. Chem.* **1988**, *66*, 1973–1978.
- Hara, K.; Taniguchi, J.; Suzuki, K. *Chem. Lett.* **1980**, *7*, 803–806.
- Clark, T.; Mckerverey, M. A.; Mackle, H.; Rooney, J. J. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1974**, *70*, 1279–1291.
- Foulon, M.; Gors, C. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1988**, *44*, 156–163.
- Foulon, M.; Amoureux, J. P.; Sauvajol, J. L.; Lefebvre, J.; Descamps, M. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1983**, *16*, L265–L269.
- Martinez-Garcia, J. C.; Tamarit, J. Ll.; Capaccioli, S.; Barrio, M.; Veglio, N.; Pardo, L. C. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 164516.
- Clark, T.; Knox, T. M. O.; Mackle, H.; Mckerverey, M. A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1977**, *73*, 1224–1231.
- Virlet, J.; Quiroga, L.; Boucher, B.; Amoureux, J. P.; Castelain, M. *Mol. Phys.* **1983**, *48*, 1289–1303.
- Braga, D.; Koetzle, T. F. *Acta Crystallogr. B* **1988**, *44*, 156–163.
- Decressain, R.; Amoureux, J. P.; Carpentier, L.; Nagy, J. B. *Mol. Phys.* **1991**, *73*, 553–569.
- Foulon, M.; Belgrand, T.; Gors, C.; More, M. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1989**, *45*, 404–411.
- Affouard, F.; Hedoux, A.; Guinet, Y.; Denicourt, T.; Descamps, M. *J. Phys.: Condens. Matter* **2001**, *13*, 7237–7248.
- Amoureux, J. P.; Sauvajol, J. L.; Bee, M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffr., Theor. Gen. Crystallogr.* **1981**, *37*, 97–104.
- Amoureux, J. P.; Bee, M.; Sauvajol, J. L. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1982**, *38*, 1984–1989.
- Bee, M.; Amoureux, J. P. *Mol. Phys.* **1983**, *48*, 63–79.
- Betz, R.; Klüfers, P.; Mayer, P. *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2009**, *65*, o101.
- Manosa, Ll.; Gonzalez-Alonso, D.; Planes, A.; Bonnot, E.; Barrio, M.; Tamarit, J. Ll.; Aksoy, S.; Acet, M. *Nat. Mater.* **2010**, *9*, 478–481.
- Ballon, J.; Comparat, V.; Poux, J. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **1983**, *217*, 213–216.
- Evain, M.; Deniard, P.; Jouanneaux, A.; Brec, R. *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 563–569.
- MS Modeling (Materials Studio), version 5.5: <http://www.accelrys.com>.
- Crystalclear-sm expert 2.1 Software, Rigaku, 2013.

- (42) Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- (43) Farrugia, L. J. *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 837–838.
- (44) Andersson, S. P.; Anderson, O. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2999–3006.
- (45) Barrio, M.; Maccaroni, E.; Rietveld, I. B.; Malpezzi, L.; Masciocchi, N.; Céolin, R.; Tamarit, J. Ll. *J. Pharm. Sci.* **2012**, *101*, 1073–1078.
- (46) Negrier, P.; Barrio, M.; Tamarit, J. Ll.; Mondieig, D. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 9595–9603.
- (47) Negrier, P.; Barrio, M.; Romanini, M.; Tamarit, J. Ll.; Mondieig, D.; Krivchikov, A. I.; Kepinski, L.; Jezowski, A.; Szewczyk, D. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 2626–2632.
- (48) Hara, K.; Katou, Y.; Osugi, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 687–691.
- (49) Tamarit, J. Ll.; Rietveld, I. B.; Barrio, M.; Ceolin, R. *J. Mol. Struct.* **2014**, *1078*, 3–9.
- (50) Reuter, J.; Busing, D.; Tamarit, J. Ll.; Wurflinger, A. *J. Mater. Chem.* **1997**, *7*, 41–46.
- (51) Timmermans, J. *J. Phys. Chem. Solids* **1961**, *18*, 1–8.
- (52) Pawley, G. S. *J. Appl. Crystallogr.* **1981**, *14*, 357–361.
- (53) Rietveld, H. M. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, *2*, 65–71.
- (54) Toraya, H.; Marumo, F. *Mineral. J.* **1981**, *10*, 211–221.
- (55) Salud, J.; Barrio, M.; Lopez, D. O.; Tamarit, J. Ll.; Alcobé, X. *J. Appl. Crystallogr.* **1998**, *31*, 748–757.
- (56) Tamarit, J. Ll.; Lopez, D. O.; Alcobé, X.; Barrio, M.; Salud, J.; Pardo, L. C. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 555–563.
- (57) Negrier, P.; Pardo, L. C.; Salud, J.; Tamarit, J. Ll.; Barrio, M.; Lopez, D. O.; Würflinger, A.; Mondieig, D. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 1921–1929.
- (58) Pelissetto, A.; Vicari, E. *Phys. Rep.* **2002**, *368*, 549–727.
- (59) Chantrapromma, S.; Fun, H.-K.; Usman, A. *J. Mol. Struct.* **2006**, *789*, 30–36.
- (60) Ye, H.-Y.; Ge, J.-Z.; Chen, F.; Xiong, R.-G. *CrystEngComm* **2010**, *12*, 1705–1708.
- (61) How, P. T.; Lee, B. S.; Fun, H.-K.; Razak, I. A.; Chantrapromma, S. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 174109.
- (62) Fun, H.-K.; Usman, A.; Chantrapromma, S.; Osman, J.; Ong, L.-H.; Tilley, D. R.; Ishibashi, Y. *Solid State Commun.* **2003**, *127*, 677–682.
- (63) Rosli, M. M.; Lee, B. S.; Fun, H.-K. *Phys. Status Solidi B* **2009**, *246*, 376–382.



Cite this: DOI: 10.1039/c6cp01144f

Structure and reorientational dynamics of 1-F-adamantane†

B. Ben Hassine,^{ab} Ph. Negrier,^a M. Romanini,^c M. Barrio,^c R. Macovez,^c A. Kallel,^b D. Mondieig^a and J. Ll. Tamarit^{*c}

The polymorphism and the dynamics of a simple rigid molecule (1-fluoro-adamantane) have been studied by means of X-ray powder diffraction and broadband dielectric spectroscopy. At temperatures below the melting point, the molecule forms an orientationally disordered Phase I with a cubic-centered structure (Phase I, $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$). This phase possesses eight equilibrium positions for the fluorine atom, with equal occupancy factors of 1/8. A solid–solid phase transition to a low-temperature tetragonal phase (Phase II, $P4_21c$, $Z = 2$) reduces the statistical disorder to only four possible equivalent sites for the fluorine atom, with fractional occupancies of 1/4. The dynamics has been rationalized under the constraints imposed by the space group of the crystal structure determined by powder X-ray diffraction. The dielectric spectroscopy study reveals that the statistical disorder in Phase II is dynamic in character and is associated with reorientational jumps along the two- and three-fold axes. In the dielectric loss spectra, the cooperative (α) relaxation exhibits a shoulder on the high-frequency side. This remarkable finding clearly reveals the existence of two intrinsic reorientational processes associated with the exchange of the F atom along the four sites. In addition to such “bimodal” relaxation, a secondary Johari–Goldstein relaxation is detected at lower temperatures.

Received 19th February 2016,
Accepted 17th March 2016

DOI: 10.1039/c6cp01144f

www.rsc.org/pccp

Introduction

The dynamics of amorphous systems is one of the areas of greatest interest and challenging studies in the field of condensed matter physics.^{1–4} The physics of disordered materials is intriguing; in particular, a full understanding of the origin of the glass transition phenomenon in dynamically disordered systems (*i.e.*, systems where the disorder is due to time-varying structural, orientational or molecular conformations) is still lacking.^{5,6}

The dynamics of glass-forming liquids has been the subject of many experimental investigations, which have shown very diverse dynamic behavior.^{4,6,7} Most of the research has been focused on “canonical” glasses, namely those obtained from the freezing (through a decrease in temperature or an increase in pressure) of both translational and orientational degrees of freedom.⁸ The disorder in a condensed phase, however, can also be only partial, involving only a subset of all degrees of freedom. Partial disorder gives rise to different states of matter:

liquid crystals are translationally disordered but orientationally ordered, while, oppositely, plastic crystals are translationally ordered and orientationally disordered (OD).^{9–13} For the latter materials, composed of globular shaped molecules, the molecular orientation is completely undetermined, as the molecules undergo free-rotor motions. The class of solids with dynamic orientational disorder also comprises systems in which, at least in a certain temperature range, the thermal energy is not high enough to allow free rotations of the molecules, which rather perform reorientational jumps between well-defined, distinguishable orientations (compatible to the symmetry operations of the site in which they are located at the lattice). Decreasing the temperature slows down the reorientational jumps and can lead to the formation of a so-called “glassy crystal”, the non-ergodic state of the OD phase. Nevertheless, there is also the possibility that a phase transition to a lower symmetry crystal occurs, which entails partial or complete reduction of the orientational disorder. A reduction of disorder through the transition to a low-temperature phase has been detailed recently for low-symmetry (monoclinic) phases of 2-adamantanone,¹⁴ CBrCl₃ and CBr₂Cl₂,^{15,16} CCl₃–CF₂Cl¹⁷ and CHCl₂–CCl₂H.^{18,19}

The molecular dynamic processes in these systems have been found to display the same general features of those of canonical glasses. A universal feature of all glass formers is, for example, the existence of collective dynamics whose slowing down marks the transition to the glassy state, *i.e.*, the well-known α -(primary) relaxation process. A less cooperative dynamic relaxation,

^a Univ. Bordeaux, LOMA, UMR 5798, F-33400 Talence, France

^b Laboratoire des Matériaux Céramiques Composites et Polymères, Département Physique, Faculté des Sciences de Sfax, 3000 Sfax, Tunisie

^c Grup de Caracterització de Materials, Departament de Física, ETSEIB, Diagonal 647, Universitat Politècnica de Catalunya, 08028 Barcelona, Catalonia, Spain. E-mail: josep.lluis.tamarit@upc.edu; Tel: +34 934016564

† CCDC 1455093 and 1455094, tetragonal phase II (at 100 K, CCDC 1455093) and cubic phase I (at 295 K, CCDC 1455094) of 1-fluoro-adamantane. For crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/c6cp01144f

the so-called Johari–Goldstein (JG) process,²⁰ is also commonly observed, at time scales faster than the primary relaxation. Such a process is generally considered a universal feature of glassy-like materials, but its origin is still a matter of debate.²¹ Some models assign this feature to the existence of microscopic domains (islands of mobility) in which molecular mobility is higher due to a lower value of the local density,²⁰ while some others ascribe it to small-angle reorientations displayed by all molecules alike.²² In particular, for strong glasses according to the strong/fragile classification of Angell,²³ some models claim the nonexistence of the JG-relaxation.²⁴ In contrast, recent experimental results have shown the emergence of glass-like α - and β -dynamic processes even in a quite ordered system, namely the low-temperature monoclinic phase of 2-adamantanone, in which these processes were ascribed, respectively, to a strongly restricted collective reorientational motion and the local non-cooperative molecular motion, that is, to a genuine JG-relaxation. A clear β -relaxation was also observed in the low-temperature phases of $\text{CBr}_n\text{Cl}_{(4-n)}$, $n = 0, 1,$ and 2 compounds, a group of strong glasses with a well-defined disorder related to the occupancy of halogen sites. Such relaxation was ascribed to the presence of dynamic heterogeneities.^{15,16}

These unexpected results regarding very simple and “well-ordered” systems suggest that OD solids can be exploited as model playgrounds in which the physics behind the glass transition and the associated molecular relaxations can be more thoroughly investigated, with the hope of disentangling the origin of local, non-cooperative JG-relaxation. In order to pursue this goal, the present work discusses the dynamics of the low-temperature phase of a simple rigid molecule displaying statistical disorder. The material under scrutiny is 1-fluoro-adamantane ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{F}$, hereinafter referred to as 1F-ada). Adamantane derivatives display rich polymorphism that has stimulated a large number of experimental and theoretical investigations aimed at understanding the dynamics of the high-temperature OD phases and, to a less extent, the low-temperature phases.^{25–28}

1F-ada is a globular molecule with C_{3v} (3m) point-group symmetry, obtained from adamantane ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) by replacing one of the hydrogen atoms attached to a three-coordinated (tertiary) carbon with a fluorine atom. Such substitution confers on the molecule a noticeable dipole moment ($\mu = 2.1$ D).²⁹ Calorimetric (DSC) measurements revealed a solid–solid phase transition at 222 K, with an enthalpy and an entropy of transition of 1.50 kJ mol⁻¹ and 6.77 J K⁻¹, respectively. The reported melting temperature is 525 K.³⁰ The solid phase of 1F-ada between 525 K and 222 K is an OD crystal with a cubic structure ($Fm\bar{3}m$ space group, hereafter Phase I),³¹ whose structure and dynamics have been widely studied by numerous techniques, namely thermal analysis,³⁰ X-ray diffraction,³¹ NMR,³² single-crystal Raman scattering,³³ dielectric analysis,²⁹ and incoherent quasi-elastic neutron scattering.³⁴ It was shown that the fluorine atom occupies 8 distinguishable equilibrium positions corresponding to as many orientations along the [111] direction of the cubic lattice in such a way that the threefold molecular and crystal axes are coincident.³¹ The relaxation observed by dielectric spectroscopy was assigned to jumps of the molecular dipole between the neighboring [111] directions of the cubic lattice.²⁹

Incoherent quasielastic neutron scattering measurements showed the existence of two characteristic correlation times, one corresponding to the dipolar tumbling observed by dielectric spectroscopy and the other to uniaxial 120° rotations between three equilibrium positions around the molecular symmetry axis (along the C–F dipole direction).³⁴ Much less is known about the low temperature phase stable below 222 K (hereafter Phase II), on which we focus in this work.

Experimental details

1-Fluoro-adamantane was purchased from ABCR, with a purity of 99% and used as received. To study the dynamics of the low-temperature Phase II of 1F-ada, we have combined X-ray diffraction with broadband dielectric spectroscopy. Powder X-ray diffraction data were collected by means of a horizontally mounted INEL cylindrical position-sensitive detector (CPS 120). The detector, used in Debye–Scherrer geometry, is constituted by 4096 channels, providing an angular step of 0.029° (2θ) between 4° and 120° . Monochromatic $\text{Cu K}\alpha_1$ radiation ($\lambda = 1.5406$ Å) was selected with an asymmetric focusing incident-beam curved quartz monochromator. The samples were introduced into 0.5 mm-diameter Lindemann capillaries which rotate along their longitudinal axes during data collection to prevent the effects of the preferred orientations. The system is equipped with a liquid nitrogen 600 series cryostream cooler from Oxford Cryosystems with a temperature accuracy of 0.1 K and similar fluctuations.

The relaxation times were measured by means of broadband dielectric spectroscopy conducted using a Novocontrol analyzer (10^{-2} to 10^7 Hz) and an HP4291 impedance analyzer (10^6 to 1.8×10^9 Hz), equipped with a Quatro temperature controller (± 0.1 K) for measurements down to *ca.* 110 K and a closed-cycle helium cryostat for measurements down to *ca.* 60 K. The capacitor was prepared by pressing the 1F-ada powder between two stainless steel disks using a hydraulic press (120 kN).

To fit the dielectric spectra, a combination of a Havriliak–Negami (HN) function for the α relaxation and a Cole–Cole (CC) function for the α' and β relaxations was used. The general expression for the HN function is:³⁵

$$\epsilon_{\text{NH}}(f) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{[1 + (i2\pi f\tau)^\alpha]^\beta}$$

Here, ϵ_S and ϵ_∞ are the high-frequency and the static low-frequency limits of the real permittivity and the exponents α and β are shape parameters with values between 0 and 1. τ_{HN} is a fitting parameter from which the characteristic time τ at which the dielectric loss of the primary relaxation process is maximum is obtained as:

$$\tau = \tau_{\text{max}} = \tau_{\text{HN}} \left(\sin \frac{\alpha\pi}{2 + 2\beta} \right)^{-1/\alpha} \left(\sin \frac{\alpha\beta\pi}{2 + 2\beta} \right)^{1/\alpha}$$

The equation of the Cole–Cole function can be expressed as:³⁶

$$\epsilon_{\text{CC}}(f) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_S - \epsilon_\infty}{1 + (i2\pi f\tau_{\text{CC}})^\alpha}$$

In this case the characteristic time τ corresponds to the fitting parameter τ_{CC} .

Results and discussion

The lattice and the possible space groups of Phases I and II were determined at 295 and 100 K, respectively, by means of X-Cell software, available in the module Powder Indexing of Materials Studio,³⁷ according to a reasonable density and compatibility between the volume change at the II-I transition. The Pawley refinement,³⁸ which minimizes the weighted R -factor, R_{wp} , describing the agreement between the experimental and the simulated patterns, helps confirm the indexing result and the systematic absences for the space group assessment. In order to determine the structure of the two crystalline phases we have built up the molecule of 1F-ada using the parameters defining the adamantane molecule $C_{10}H_{16}$,³⁹ replacing one hydrogen atom in the molecule of adamantane by a fluorine. The carbon atom C_1 and the fluorine atom F are placed on the diagonal of the cube and the carbon atom C_2 is placed on an axis of the cube. The distance between the atoms and the centre of mass (origin of the cube) "O" has the following values: $OF_1 = 2.90 \text{ \AA}$, $OC_1 = 1.530 \text{ \AA}$, and $OC_2 = 1.765 \text{ \AA}$. The parameters defining the rigid molecule are: $C-C = 1.529 \text{ \AA}$, $C-F = 1.370 \text{ \AA}$ and $C-H = 0.970 \text{ \AA}$. The final Rietveld refinement,⁴⁰ the position and orientation of the molecule, within the rigid-body constraint, with a single overall isotropic displacement parameter and the preferred orientation by using the Rietveld-Toraya function⁴¹ were refined. The final refined patterns are depicted in Fig. 1a and b for Phases I and II, respectively, together with the experimental and refined pattern difference. The Rietveld refinement converged to the final R_{wp} values of 6.19% and 4.07% for Phases I and II, respectively.

The refined structure of the high-temperature Phase I of 1F-ada is face-centred cubic ($Fm\bar{3}m$), with four molecules per unit cell and $a = 9.5522(4) \text{ \AA}$ at 295 K (see Fig. 2a and b). This phase possesses eight equilibrium positions for the fluorine atom, with an equal fractional occupancy of 0.125. These results match those of the earlier study by means of single crystal diffraction mentioned in the Introduction.³¹

When cooling from Phase I to Phase II previous results indicated that the single crystal breaks and thus powder diffraction is the only way to determine the structure of the low-temperature Phase II. We determined the lattice symmetry of Phase II to be tetragonal, space group $P\bar{4}2_1c$, with two molecules per unit cell, $Z = 2$, then $Z' = 1/8$ per asymmetric unit, and lattice parameters $a = b = 6.7776(3) \text{ \AA}$, and $c = 8.8235(5) \text{ \AA}$ at 100 K. The most striking feature of the structure of Phase II is the existence of statistical intrinsic disorder concerning the site occupancy of the fluorine atom. As can be seen in Fig. 2c and d, four possible sites are occupied by the fluorine atom with temperature-independent fractional occupancies of 0.25.

In Fig. 2c, we present four cells along the c axis of the structure of this tetragonal phase in order to highlight the resemblance between the stacking of both tetragonal and cubic structures. It can be noticed that both structures have a very

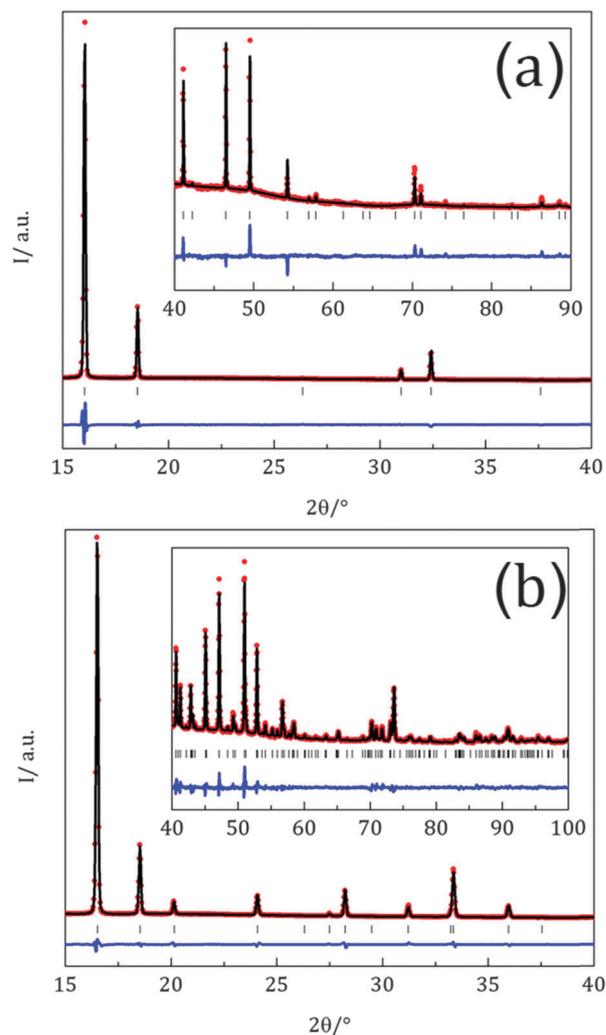


Fig. 1 Experimental (red circles) and Rietveld refined (black line) diffraction patterns along with the difference profile (blue line) and Bragg reflections (vertical sticks): (a) of the cubic $Fm\bar{3}m$ space group Phase I at 295 K of 1-fluoro-adamantane and (b) of the tetragonal $P\bar{4}2_1c$ space group Phase II at 100 K. The insets show the high-angle portion of each pattern (scaled to enhance their visibility): (a) between 40° and 90° , magnified 45 times and (b) between 40° and 100° , magnified 25 times.

close stacking with a slight difference: a rotation of 6.65° of the molecule along the c axis in Phase II with respect to Phase I. As a consequence of the four different molecular orientations in the low-temperature Phase II, large-angle rotations around a twofold and a threefold axis (see insets in Fig. 5), which would exist for a molecule devoid of the fluorine atom, appear. These rotations result in an effective time-average fluctuation of the molecular dipole which contributes to the dielectric susceptibility.

The structural solutions for Phases I and II determined, respectively, at 295 and 100 K were also verified for other temperatures. To do so, X-ray powder diffraction measurements were conducted from 90 to 360 K. Diffraction patterns were collected every 20 K and 5 K close to the Phase II-I transition. The variation as a function of temperature of the

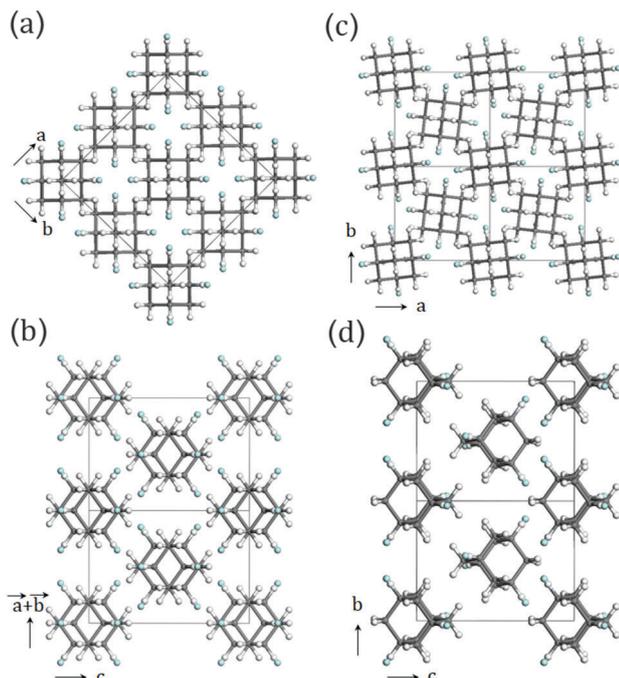


Fig. 2 Crystal structures of 1-fluoro-adamantane: Phase I at 295 K (a) along c and (b) along $a + b$; Phase II at 100 K (c) along c and (d) along a . Blue atoms correspond to the fluorine atom within their eight sites of fractional occupancies 0.125 for cubic phase (I) and four sites of fractional occupancies 0.25 for the tetragonal phase (II).

lattice parameters a_{I} for Phase I, and $a' = a_{\text{II}}\sqrt{2}$ and c_{II} for Phase II, is drawn as Fig. 3a.

The variation of the volume per molecule, V/Z , for both Phases I and II is displayed in Fig. 3b. The discontinuity across the II–I transition confirms its first-order character.

While diffraction techniques cannot provide information about the dynamics of the dipole reorientation, they highlight the disorder and quantify unequivocally the possible molecular orientations within the commensurate long-range lattice. It is important to note that, since the fractional occupancies of the four orientational sites have been shown to be independent of temperature, this means that a sort of local symmetry is preserved. This can only occur if correlations exist among motions of different molecules.

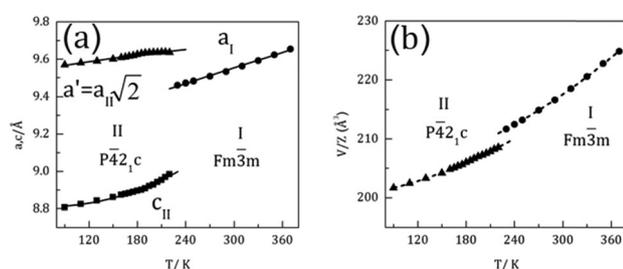


Fig. 3 Variation with temperature of the unit cell parameters ($a' = a_{\text{II}}\sqrt{2}$, c_{II} , a_{I}) of 1-fluoro-adamantane (\blacktriangle and \blacksquare Phase II; \bullet Phase I) (for the sake of comparison, the unit cell parameter a_{II} has been multiplied by $\sqrt{2}$) (left panel) and of the volume per molecule (V/Z) for the two solid Phases I and II ($Z_{\text{I}} = 4$ and $Z_{\text{II}} = 2$, respectively) (right panel).

In order to confirm the dynamic character of the occupational disorder of the F atom within the tetragonal Phase II and fully characterize such dynamics, a dielectric spectroscopy study was undertaken. Molecular motions are readily detected with this technique owing to the dipole moment of the 1F-ada molecule ($\mu = 2.1$ D). Fig. 4 shows several representative examples of dielectric loss spectra of 1F-ada from 216 K down to 64 K. The most prominent feature is the existence of a clear relaxation peak (α -relaxation) whose maximum continuously shifts to lower frequencies with decreasing temperature, thus revealing the freezing of the collective molecular dynamics. The frequency of maximum loss is close to the early dielectric studies of Amoureux *et al.*²⁹ In that work the dielectric loss spectra had only very sparse points and were fitted with two different types of functions, namely a Cole–Cole for $T > 130$ K and a Cole–Davison for $T < 130$ K. Our data clearly show the existence, in addition to the main peak (α relaxation), of an excess wing (hereinafter called α' relaxation) appearing as a shoulder to the main peak, as well as of a β -relaxation appearing in the low-temperature spectra (below 88 K).

The fitting of the most prominent feature with only one Havriliak–Negami function did not reproduce the spectra, precisely due to the presence of the shoulder. As shown in Fig. 4, two relaxation processes are needed for describing the experimental data in this frequency range. Accordingly, spectra were fitted using a Havriliak–Negami function for the main α relaxation and a Cole–Cole function for the shoulder, the α' relaxation (a fit of the α' relaxation with the HN function always resulted in β_{HN} very close to 1). Fits are displayed with continuous lines in Fig. 4.

A representative example of both contributions to the fit is shown for the spectrum at 128 K by dashed lines. The exponents resulting from the HN fits lie in the ranges $0.71 < \alpha_{\text{HN}} < 1$ and $0.85 < \beta_{\text{HN}} < 1$ for the α -relaxation, and $0.61 < \alpha_{\text{CC}} < 1$ for the α' relaxation. According to the Alvarez–Alegria–Colmenero

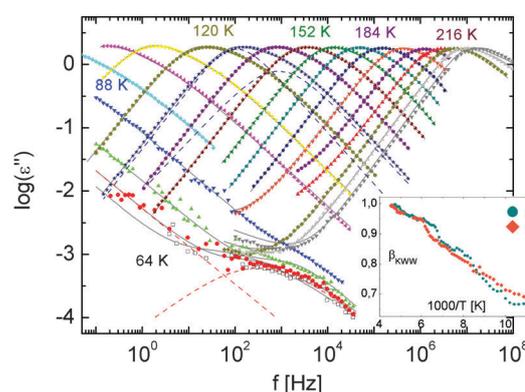


Fig. 4 Dielectric loss spectra of 1F-ada from 216 to 64 K, every 8 K. Symbols are experimental points, while the solid lines represent the fits of the spectra as the sum of two components. For the spectrum at 128 K dashed lines indicate the two components (HN and CC) used for the fit, while for the spectrum at 64 K the linear component and the CC functions are depicted with red dashed lines. Inset: the stretching exponent β^{kww} as a function of reciprocal of temperature.

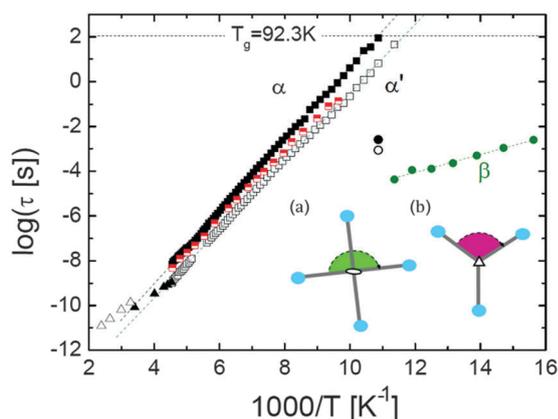


Fig. 5 Relaxation times as a function of reciprocal of temperature for the different relaxation processes. Phase II: α (full black squares), α' (empty black squares) and β (full green circles) from this work. Full-empty red squares are relaxation times obtained from Amoureux *et al.*²⁹ Empty and full black circles are the predicted β relaxations according to the coupling model.²¹ Phase I: α -relaxation obtained from quasielastic neutron scattering in ref. 34 (empty black triangles) and from dielectric spectroscopy in ref. 29 (full black triangles). Dashed lines represent the Arrhenius fits. Insets show the projection of the F atom representing the large-angle rotations around the twofold axis (a) and the threefold axis (b) of the tetragonal structure (space group $P\bar{4}2_1c$).

equation,⁴² the stretching exponent β^{KWW} describing the spectral relaxation function in the time domain can be calculated as $\beta^{\text{KWW}} = (\alpha_{\text{HN}} \cdot \beta_{\text{HN}})^{1/2.3}$. This exponent changes from values around 1 at high-temperature, *i.e.* close to the II to I transition, to values of *ca.* 0.67 at temperatures close to the glass transition temperature (92.3 K) for both α and α' relaxations. This experimental fact clearly evidences that orientational correlations between the nearest neighbors ascribed to many-body molecular motions increase with decreasing temperature. It is worth mentioning that values close to 1 for the stretching exponent β^{KWW} were also found in the high-temperature Phase I, indicating that the average packing does not change noticeably across the Phase I to II transition.²⁹

The relaxation times obtained for both α and α' relaxations are collected in Fig. 5 as a function of the reciprocal of temperature together with previously published relaxation times.^{29,34} Both α and α' processes follow an Arrhenius temperature behaviour, with activation energies of 3709 ± 10 K (30.84 ± 0.08 kJ mol⁻¹) and 3517 ± 11 K (29.24 ± 0.10 kJ mol⁻¹) and pre-exponential factors of $\tau_0(\alpha) = 2.9 \times 10^{-15}$ s and $\tau_0(\alpha') = 0.17 \times 10^{-15}$ s, respectively. Both activation energies are significantly higher than that characterizing the high-temperature Phase I, determined to be 24.4 ± 0.08 kJ mol⁻¹ using dielectric spectroscopy²⁹ or 19.0 kJ mol⁻¹ using quasielastic neutron scattering.³⁴ The difference is likely due to the higher steric hindrance in the low-temperature phase. According to the α -relaxation values, the glass transition is determined to be at $T_g(\tau\alpha = 100$ s) = 92.3 K, in agreement with previously published values.²⁹ It is worth noting that the relaxation times from Amoureux *et al.*,²⁹ who reported only one relaxation process, match quite well with values of the present work for the α relaxation at high-temperatures,

but diverge at low temperatures (see Fig. 4) in such a way that the values are much closer to those of the α' relaxation as temperature decreases. Due to such difference the activation energy was reported to be 3502 K, which is instead close to the value of the faster α' relaxation.

The experimental “bimodal” (α and α') relaxation scheme can be rationalized based on the structural disorder concerning the statistical site occupancy of the fluorine atom. Such a disorder, identified in our X-ray diffraction analysis, is related to the existence of a twofold and a threefold symmetry axis around which the 1-F-ada molecule can perform reorientational motions (see insets in Fig. 5), which are accompanied by large-angle rotations of the molecular dipole contributing to the dielectric susceptibility. Probably, as it has been demonstrated for the high-temperature Phase I,³⁴ rotations around the C–F molecular symmetry axis are also present, but they leave invariant the dipole moment and thus cannot be observed by dielectric spectroscopy. Because rotation of only one single molecule around the twofold axis cannot occur due to steric hindrance, the observed disorder must result from a highly cooperative motion, which is energetically expensive. Based on this, we ascribe the primary α -relaxation to twofold rotations, whereas the faster α' relaxation, which also has lower activation energy, is ascribed to rotations around the threefold axis, as these are characterized by lower steric hindrance in the structure of Phase II.

Because 1F-ada is a rigid molecule,^{43,44} it cannot exhibit any “internal” relaxation associated with intramolecular dipole moment changes within the analyzed frequency range. This means that the fast β relaxation (whose characteristic relaxation time is plotted in Fig. 5) should be ascribed to the Johari-Goldstein (JG) relaxation.

This process involves only local environments in which molecules perform small-angle thermally activated reorientational motions according to an homogenous interpretation²² or motions due to the existence of “islands of mobility” due to the structural inhomogeneities.^{20,45} Several reasons are pled for this argument. First, there are no other possible whole molecular rotations along different symmetry axes compatible with the space group symmetry of the tetragonal phase, in addition to those giving rise to the α - and α' -relaxations. Second, the number of molecules in the asymmetric unit is just one, so the existence of heterogeneous dynamics appearing as a consequence of different relaxations from different molecules is not possible.^{15,16}

The JG character of the relaxation may in some cases be checked by comparing the experimental data with the predictions of the so-called coupling model (CM),²¹ according to which the JG relaxation process should exhibit very similar relaxation time as the precursor motion of the main α relaxation. According to the CM, the β_{JG} and the α -relaxation times should be roughly linked through the equation:

$$\log(\tau_{\text{JG}}) = (1 - \beta^{\text{KWW}}) \log(t_c) + \beta^{\text{KWW}} \log(\tau_\alpha)$$

where t_c is a cross-over time of the order of 2 ps.

The coupling model is expected to hold at high temperatures, namely above the glass transition. Unfortunately, the strength of

the β_{JG} relaxation is quite small (see Fig. 4), so that it is difficult to perform a reliable fit at temperatures higher than the glass transition temperature T_{g} . We can still compare the prediction of the coupling model with the experimental data close to the glass transition temperature. As visible in Fig. 5, the calculated values for the JG relaxation times according to the CM employing either the α or α' fit parameters are not far away from the experimental β_{JG} relaxation times, although a discrepancy is observed. Similar deviations at sub- T_{g} temperatures have been found in structural glasses and attributed to the non-equilibrium state of the system.^{46,47}

The β_{JG} relaxation in Phase II follows, as is usually found, the Arrhenius law below the glass transition temperature with an activation energy of 919 K ($7.64 \pm 0.38 \text{ kJ mol}^{-1}$) and a pre-exponential factor of $\tau_0(\beta) = 1.4 \times 10^{-9} \text{ s}$ (see Fig. 5). The situation at $T > T_{\text{g}}$ is less clear because β_{JG} relaxation is generally swallowed by the nearby α -process. Moreover, in the present case, the existence of a shoulder (α' relaxation) adds an additional difficulty.

Conclusions

The results reported herein provide clear evidence that universal properties pertaining to the glass behavior also apply to solid state disordered matter, as we show for the particular case of 1-fluoro-adamantane. We demonstrate that the low-temperature Phase II of 1-fluoro-adamantane (space group $P4_21c$) displays an intrinsic statistical disorder concerning the site occupancy of the fluorine atom. We further show that such statistical disorder is dynamic in character, and is in fact the consequence of the existence of large-angle rotations around a twofold and a threefold axis, which would exist for a molecule devoid of the fluorine atom. Such rotations give rise to a bimodal primary relaxation, namely to a more prominent α relaxation, visible as a loss peak in the imaginary dielectric susceptibility, and to an α' relaxation visible as a shoulder to the latter peak. Moreover, a secondary β -relaxation, identified as the Johari-Goldstein relaxation (due to the rigid character of the molecule, no intramolecular relaxations exist), has been found at temperatures below the glass transition. Both α and α' relaxations display an Arrhenius behavior, thus indicating a strong character of this glasslike system according to Angell's classification, in spite of the low value of the stretching β^{KWW} parameter of both relaxations close to the glass transition.

To the best of our knowledge, this is the first time two distinct primary relaxations are observed for separate rotational degrees of freedom of the same rigid molecule. Such a feature can only be shared by OD systems where the intermolecular interactions are strongly anisotropic and not by other types of glass formers such as supercooled liquids or plastic crystals, which display isotropic rotations. Our work demonstrates orientationally disordered phases as a class of systems with richer and more varied relaxation dynamics than "conventional" glass formers. Considering that many rigid molecular structural glass-formers are prone to crystallization and not amenable for

study, orientationally disordered solids displaying the universal features of glasses are thus ideal systems in which the structure and dynamics should allow a deeper understanding of the underlying physics. In particular, these systems are a unique opportunity to elucidate the isomorph invariance of the structure and dynamics theory recently generalized for classical crystals.^{48,49}

Acknowledgements

This work was partially supported by the Spanish Ministry of Science and Innovation through the project FIS2014-54734-P and by the Generalitat de Catalunya under the project 2014 SGR-581.

References

- 1 P. G. Debenedetti and F. H. Stillinger, *Nature*, 2001, **410**, 259.
- 2 C. A. Angell, K. L. Ngai, G. B. McKenna, P. F. McMillan and S. W. Martin, *J. Appl. Phys.*, 2000, **88**, 3113.
- 3 K. L. Ngai, *J. Non-Cryst. Solids*, 2007, **353**, 709–718.
- 4 P. Lunkenheimer, U. Schneider, R. Brand and A. Loidl, *Contemp. Phys.*, 2000, **41**, 15.
- 5 P. W. Anderson, *Science*, 1995, **267**, 1615.
- 6 M. D. Ediger, C. A. Angell and S. R. Nagel, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 13200–13212.
- 7 S. N. Tripathy, Z. Wojnarowska, J. Knapik, H. Shirota, R. Biswas and M. Paluch, *J. Chem. Phys.*, 2015, **142**, 184504.
- 8 M. Jiménez-Ruiz, A. Criado, F. J. Bermejo, G. J. Cuello, F. R. Trouw, R. Fernandez-Perea, H. Löwen, C. Cabrillo and H. E. Fischer, *Phys. Rev. Lett.*, 1999, **83**, 2757.
- 9 H. M. Huffman, S. S. Todd and G. D. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 584.
- 10 K. Adachi, H. Suga and S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1972, **45**, 1960.
- 11 M. Sorai and S. Seki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1973, **23**, 299.
- 12 H. Suga and S. Seki, *J. Non-Cryst. Solids*, 1974, **16**, 171–194.
- 13 C. A. Angell, L. E. Busse, E. I. Cooper, R. K. Kadiyala, A. Dworkin, M. Ghelfenstein, H. Szwarc and A. Vassal, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, 1985, **82**, 267.
- 14 M. Romanini, P. Negrier, J. Ll. Tamarit, S. Capaccioli, M. Barrio, L. C. Pardo and D. Mondieig, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2012, **85**, 134201.
- 15 M. Zuriaga, L. C. Pardo, P. Lunkenheimer, J. Ll. Tamarit, N. Veglio, M. Barrio, F. J. Bermejo and A. Loidl, *Phys. Rev. Lett.*, 2009, **103**, 075701.
- 16 M. J. Zuriaga, S. C. Perez, L. C. Pardo and J. Ll. Tamarit, *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 054506.
- 17 P. Negrier, M. Barrio, J. Ll. Tamarit, L. C. Pardo and D. Mondieig, *Cryst. Growth Des.*, 2012, **12**, 1513–1519.
- 18 S. C. Pérez, M. Zuriaga, P. Serra, A. Wolfenson, P. Negrier and J. L. Tamarit, *J. Chem. Phys.*, 2015, **143**, 134502.
- 19 P. Negrier, M. Barrio, J. L. Tamarit, D. Mondieig, M. Zuriaga and S. C. Pérez, *Cryst. Growth Des.*, 2013, **13**, 2143–2148.
- 20 G. P. Johari and M. Goldstein, *J. Chem. Phys.*, 1970, **53**, 2372.
- 21 K. L. Ngai, *Relaxation and Diffusion in Complex systems*, Springer Science & Business Media, New York, 2011.

- 22 F. H. Stillinger, *Science*, 1995, **267**, 1935–1939.
- 23 C. A. Angell, *Science*, 1995, **267**, 1924–1935.
- 24 H. Tanaka, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2004, **69**, 021502.
- 25 Y. Huang, D. F. R. Gilson, I. S. Butler and F. Morin, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 2151–2156.
- 26 N. Arul Murugan, R. S. Rao, S. Yashonath, S. Ramasesha and B. K. Godwal, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 17296–17303.
- 27 J. P. Amoureux, M. Bee and J. C. Damien, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 1980, **36**, 2633–2636.
- 28 N. Arul Murugan and S. Yashonath, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 2014–2020.
- 29 J. P. Amoureux, M. Castelain, M. Bee, M. D. Benadda and M. More, *Mol. Phys.*, 1985, **55**, 241–251.
- 30 T. Clarck, T. Mc. O. Kknox, H. Mackle and M. A. Mckerverey, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1977, **73**, 1224.
- 31 J. P. Amoureux, M. Bee and J. L. Sauvajol, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.*, 1982, **38**, 1984–1989.
- 32 J. P. Amoureux, R. Decressain and M. Castelain, in *Dynamics of molecular crystals*, ed. J. Lascombe, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1987, vol. 46, pp. 559–563.
- 33 Y. Guinet, J. L. Sauvajol and M. Muller, *Mol. Phys.*, 1988, **65**, 723–738.
- 34 M. Bee and J. P. Amoureux, *Mol. Phys.*, 1983, **50**, 585.
- 35 S. Havriliak and S. Negami, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.*, 1966, **16**, 99–117; S. Havriliak and S. Negami, *Polymer*, 1967, **8**, 161–210.
- 36 K. S. Cole and R. H. Cole, *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 341.
- 37 MS Modeling (Materials Studio), version 5.5. <http://accelrys.com/products/collaborative-science/biovia-materials-studio>.
- 38 G. S. Pawley, *J. Appl. Crystallogr.*, 1981, **14**, 357–361.
- 39 J. P. Amoureux and M. Foulon, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 1987, **43**, 470–479.
- 40 H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, 1969, **2**, 65.
- 41 H. Toraya and F. Marumo, *J. Mineral.*, 1981, **10**, 211.
- 42 F. Alvarez, A. Alegria and J. Colmenero, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1991, **44**, 7306.
- 43 N. T. Kawai, D. F. R. Gilson and I. S. Butler, *Can. J. Chem.*, 1991, **69**, 1758.
- 44 A. C. Legon, J. Tizard and Z. Kisiel, *J. Mol. Struct.*, 2002, **612**, 83–91.
- 45 G. P. Johari, *J. Non-Cryst. Solids*, 2002, **317**, 307–310.
- 46 P. Lunkenheimer, L. C. Pardo, M. Köhler and A. Loidl, *Phys. Rev. E: Stat., Nonlinear, Soft Matter Phys.*, 2008, **77**, 031506.
- 47 D. Prevosto, S. Capaccioli, M. Lucchesi, P. A. Rolla and K. L. Ngai, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 4808.
- 48 D. E. Albrechtsen, A. E. Olsen, U. R. Pedersen, T. B. Schroder and J. C. Dyre, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2014, **90**, 094106.
- 49 J. C. Dyre, *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**, 10007–10024.

New Intermediate Polymorph of 1-Fluoro-adamantane and Its Second-Order-like Transition toward the Low Temperature Phase

Published as part of a *Crystal Growth and Design virtual special issue* of selected papers presented at the 12th International Workshop on the Crystal Growth of Organic Materials (CGOM12 Leeds, UK)

Lina Yuan,[†] Simon Clevers,[†] Antoine Burel,[†] Philippe Negrier,[‡] Maria del Barrio,[§] Bacem Ben Hassine,^{‡,§} Denise Mondieig,[‡] Valérie Dupray,[†] Josep Ll. Tamarit,[§] and Gérard Coquerel^{*,†}

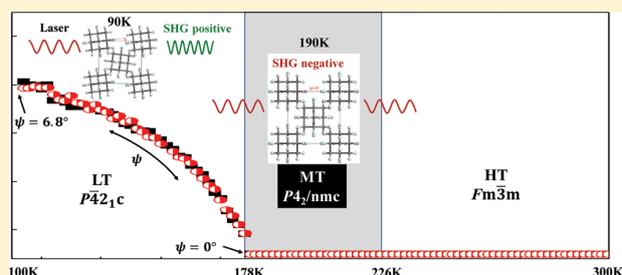
[†]Normandie Université, Laboratoire SMS-EA3233, Université de Rouen, F-76821, Mont Saint Aignan, France

[‡]LOMA, UMR 5798, CNRS, Université de Bordeaux, F-33400 Talence, France

[§]Grup de Caracterització de Materials, Departament de Física, EEBE, Campus Diagonal-Besòs, Eduard Maristany, 10-14, Universitat Politècnica de Catalunya, 08019 Barcelona, Catalonia, Spain

S Supporting Information

ABSTRACT: Phase transitions of 1-fluoro-adamantane have been thoroughly investigated by temperature-resolved second harmonic generation (TR-SHG) and X-ray powder diffraction (XRPD). A new polymorph—an intermediate centrosymmetric phase (MT)—between the known orientationally disordered high temperature phase (HT, $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) and the low temperature phase (LT, $P\bar{4}_21c$, $Z = 2$) was unveiled by TR-SHG. The crystal structure of MT was resolved by XRPD in the $P4_2/nmc$ ($Z = 2$) space group, and it is related to the LT phase in a group–subgroup relation. No evidence of any solid–solid transition between these two phases by differential scanning calorimetry (DSC) or cold-stage microscopy could be obtained. Therefore, combining TR-SHG, XRPD, DSC, and cold-stage microscopy results, a second-order transition mechanism is proposed for the MT \leftrightarrow LT transition. Moreover, the critical exponent (β) of the order parameter was calculated by fitting TR-SHG data to a critical power law. The obtained β value (0.26) is close to the value from XRPD data (0.25).



INTRODUCTION

Diamondoids formed by carbon cages have received much interest, in particular, for building up organic crystals with large cavities and specific physical and chemical properties.^{1–5} The simplest diamondoids, adamantane and its derivatives, exhibit an orientationally disordered (OD) phase (plastic phase) and show rich polymorphic transitions upon temperature or pressure changes.^{6–11} 1-Fluoro-adamantane (1-F-A hereafter, Figure 1) is one of the 1-substituted adamantanes, and thus far, two polymorphs have been revealed: one OD phase at high temperature (HT) and a less disordered low temperature (LT) phase.

The phase transition HT \leftrightarrow LT was first detected by differential scanning calorimetry (DSC) at 222 K (upon heating) with an enthalpy of 1.5 kJ/mol.¹² Later, Kawai et al.¹³ reported the transition occurs at 227 K with an enthalpy of 1.7 kJ/mol upon cooling and at 231 K with an enthalpy of 1.6 kJ/mol upon heating. The transition displays a hysteresis which indicates a first-order behavior in the Ehrenfest classification.¹⁴ The HT phase has been widely studied by thermal analysis,¹² X-ray diffraction,¹⁵ NMR,⁸ single-crystal Raman scattering,¹⁶ dielectric analysis,¹⁷ and incoherent quasi-elastic neutron

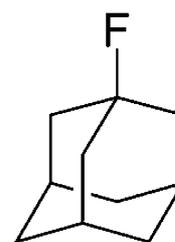


Figure 1. Molecular structure of 1-fluoro-adamantane (1-F-A).

scattering.¹⁸ The structure of the HT phase was determined as face-centered cubic ($Fm\bar{3}m$) by single-crystal X-ray diffraction¹⁵ and by X-ray powder diffraction (XRPD).¹⁹ However, less was known about the LT phase before the recent publication by Ben Hassine et al.,¹⁹ in which was reported the resolution of the crystal structure of the LT phase at 100 K by XRPD in the tetragonal noncentrosymmetric $P\bar{4}_21c$

Received: March 10, 2017

Revised: April 17, 2017

Published: April 18, 2017

space group ($Z = 2$)—CCDC number 1455093.¹⁹ The variation of cell parameters and the cell volume of 1-F-A were also monitored by temperature-resolved XRPD from 90 K to 360 K, and a sole discontinuity of the lattice parameters across the HT \leftrightarrow LT transition was observed. Based on these results, it was presumed in the work of Ben Hassine et al.¹⁹ that only two polymorphs exist and, consequently, that the structure of 1-F-A could be resolved in the $P4_21c$ space group from 90 K until the phase transition toward the HT phase. As the LT polymorph is still disordered (as assessed by NMR and BDS^{8,19}), 1-F-A is a perfect candidate to go deeper into the study of molecular motions in the solid states and across polymorphic transitions.

In this matter, temperature-resolved second harmonic generation (TR-SHG) can be used to gather valuable information. SHG (second harmonic generation) refers to an optical process in which an electromagnetic wave gives rise to a new wave at half the initial wavelength while traveling through a noncentrosymmetric material.^{20–25} The variation of the second harmonic (SH) signal versus temperature can be obtained by TR-SHG. Vogt^{26,27} detailed that the temperature dependence of higher-rank tensors describing SHG is related to variations of long- and short-range order. Moreover, Dougherty and Kurtz²¹ mentioned that dynamic disorder possibly couples with local polarization fluctuations and then can induce modification in the SH signal. These make TR-SHG a useful tool to detect phase transitions and polymorphs for systems involving symmetry changes in crystalline structures and molecular motions in noncentrosymmetric crystalline phases. TR-SHG has already been applied to monitor transitions between monotropically or enantiotropically related solid phases,^{28–31} and to track ferroelectric–paraelectric phase transitions^{32,33} and order–disorder phase transitions^{27,34,35} with as a required condition that at least one noncentrosymmetric crystalline structure is involved.^{20,21,36–39}

In 1-F-A, the HT phase is centrosymmetric and consequently generates no SH signal. The LT phase resolved in a noncentrosymmetric space group generates a SH signal. Thus, the phase transition between the HT phase and the LT phase can be studied by TR-SHG. Through a careful investigation of phase transitions in 1-F-A (especially at low temperatures) by the synergistic approach of combining TR-SHG and XRPD, not only a new polymorph was ascertained in this work but also the knowledge on the mechanism of ordered–disordered transitions was improved.

EXPERIMENTAL SECTION

Materials. 1-Fluoro-adamantane (CAS registry number: 768-92-3) was purchased from ABCR in Germany (98.3% purity, 1.7% impurity of 1-adamantanol). Crystals used in this work were purified by recrystallization from methanol (HPLC grade), and the average crystal size was 200 μm . The purity was checked by GC-MS (higher than 99.9%). See SI-1: (a) the purification procedure of commercial 1-F-A and (b) the purity checking process by GC-MS.

Methods. *Temperature-Resolved Second Harmonic Generation (TR-SHG).* The nonlinear optical method has been introduced in our previous papers.^{28,34,40–43} Powder sample (50 mg) was placed in a computer controlled thermal stage (Linkam THMS-600). The sample was scanned at 1 K/min between 100 and 293 K. The number and the duration of the TR-SHG analyses were chosen to ensure the best stability of the laser beam and the best stability of the compound under the laser irradiation. Therefore, the points on the TR-SHG curve were recorded every 2 K and each point corresponds to the average value of the SH signal recorded over 3 s (the temperature variation during the recording is 0.05 K). For each SH signal versus

temperature plot, the SH data were normalized using the maximum SH intensity, which was obtained by fitting the SH curve of the raw values.

The SH intensity generated by a given sample depends on numerous parameters (molecular nature, quality of the long-range order, i.e. the crystallinity, crystal structures, size, and orientation of the crystals).^{20,21} Therefore, in order to get reproducible results, we ensured that the laser irradiates the same area of the sample (40 mm^2) all along the experiments. The standard deviation of the SH signal was estimated to be ca. 3%, which is mainly due to energy fluctuations of the laser beams.

Differential Scanning Calorimetry (DSC). Thermal analyses were conducted in a Netzsch 204 F₁ DSC apparatus equipped with liquid nitrogen as the coolant. Both the temperature and the enthalpy changes of the calorimeter were calibrated by using the phase transition of cyclohexane and mercury. Samples with a mass of ca. 8 mg (with a maximum deviation of 0.05 mg) were sealed in a 25 μL aluminum crucible. Thermograms were obtained at a scanning rate of 1 K/min. The atmosphere during the measurements was regulated by a nitrogen flux (40 mL/min). Data treatment was performed with Netzsch-TA Proteus V4.8.4 software.

Cold-Stage Microscope. Samples were loaded into an amorphous quartz crucible and set in a THMS-600 temperature stage setup (Linkam, the same as that used in TR-SHG method). Liquid nitrogen was used as the coolant, and the nitrogen flux was regulated via an automatic pump. The setup was coupled with a Nikon Eclipse LV100 microscope and connected to a computer for image captures by a CCD camera.

Note that the temperature accuracy of the Linkam at low temperatures was checked. The melting points of *o*-xylene (249 K) and tetrahydrofuran (165 K) in HPLC grade were observed by cold-stage microscope. Different heating/cooling rates were used (0.5 K/min, 1 K/min, 2 K/min, 4 and 5 K/min) and compared with DSC results. The temperature difference between cold-stage microscopy and DSC was observed to be lower than 1 K.

Curve Fitting. Data were fitted to specific expressions by application of the Levenberg–Marquardt (least-squares method) algorithm using the program Origin 10.

X-ray Powder Diffraction (XRPD). X-ray powder diffraction data were collected by means of a horizontally mounted INEL cylindrical position-sensitive detector (CPS 120) to pursue a careful structural determination from the HT to LT phases. The detector constituted by 4096 channels was used in Debye–Scherrer geometry. External calibration using the $\text{Na}_2\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{F}_{14}$ (NAC) cubic phase mixed with silver behenate was performed by means of cubic spline fittings providing an angular step of 0.029° (2θ) between 4° and 120° . Monochromatic Cu $K\alpha_1$ radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) was selected with an asymmetric focusing incident-beam curved quartz monochromator. The samples were introduced into 0.5 mm-diameter Lindemann capillaries which were rotated perpendicular to the X-ray beam direction in order to decrease as much as possible the effects of preferred orientations. Temperature was controlled with an accuracy of 0.1 K by means of a liquid nitrogen 600 series cryostream cooler from Oxford Cryosystems.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of 1-F-A Phase Transitions by DSC. A single detectable thermal event was observed by DSC between 120 and 300 K for a heating rate of 1 K/min (Figure 2). Upon cooling, the onset temperature is $226.0 \pm 0.3 \text{ K}$ with an enthalpy of $1.9 \pm 0.1 \text{ kJ/mol}$. Upon heating, a hysteresis is observed, with an onset temperature at $231.0 \pm 0.2 \text{ K}$ and an enthalpy of $1.8 \pm 0.1 \text{ kJ/mol}$. This thermal event obviously corresponds to a first-order phase transition. These values are consistent with previously reported values from the literature.^{12,13,19} Note that the use of a higher heating rate (5 K/min) led to a similar result (see SI-2).

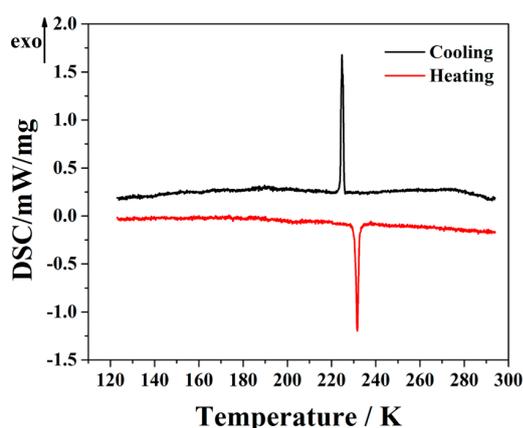


Figure 2. DSC measuring curves obtained for the phase transitions of 1-F-A. Black line, upon cooling (1 K/min); red line, upon heating (1 K/min).

TR-SHG Measurements. It is first necessary to mention that, in the present case, the intensity of the measured SH signal can be generated only by the noncentrosymmetric crystalline LT phase of 1-F-A. Based on Kurtz and Perry,²⁰ SH intensity can be considered proportional to the mass fraction (or molar fraction) of the LT phase.

The thermal evolution of 1-F-A was monitored by TR-SHG through tracking the SH signal generated by the LT phase versus temperature (Figure 3).

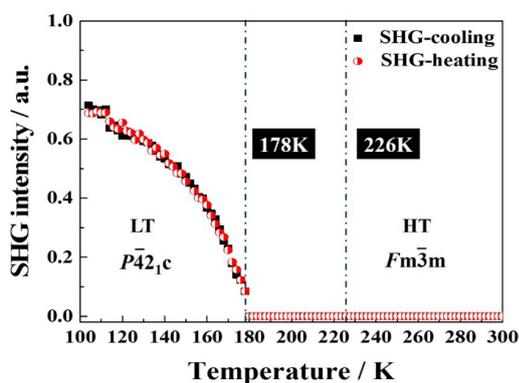


Figure 3. TR-SHG curves obtained for the phase transition of 1-F-A. Black square, upon cooling (1 K/min); red spot, upon heating (1 K/min). The signal appears/disappears at 178 K and increases with lowering the temperature down to 100 K.

Apparently, the sample exhibits a positive SH signal at 100 K, which proves the structure is noncentrosymmetric at this low temperature and confirms the reliability of the XRPD crystal structure determination.¹⁹

Surprisingly, the SH signal was observed to appear only at 178 K (upon cooling) while the transition temperature was detected at 226 K by DSC (black curve in Figure 2). The temperature difference is 48 K. Obviously, this difference is too large to be caused by the thermal gradient between the sample and the heating plate. Possible reasons for this phenomenon were investigated. First, we supposed that the SH signal generated by 1-F-A between 178 and 226 K could have fallen under the detection threshold. Even though the detection threshold of our TR-SHG apparatus can be considered as good

(evaluated at ca. 1/100 compared to the SH intensity of the quartz standard, 45 μm), the sample was annealed at 213 K, a temperature between 178 and 226 K in order to obtain a better crystallization of the sample (i.e., to possibly enhance the SH signal). After 10 h, no SH signal was detected (see SI-3), which strongly suggests that no LT phase crystallized in the range of 178 and 226 K. Second, it was supposed that the transition kinetics might be low and the thermodynamic equilibrium was not reached in this temperature range. So, the sample was annealed at 167 K to possibly reach the thermodynamic equilibrium. Nevertheless, after 10 h, no variation of the SH signal was observed, indicating that the maximum amount of LT phase was already reached under the conditions used for the TR-SHG experiments (see SI-4).

Finally, these results led us to envisage that 1-F-A exhibits an intermediate phase between the HT and LT phases in the temperature range 178 K to 226 K. In the following, this intermediate phase is referred to as MT (for medium temperature). Since no SH signal was detected between 178 and 226 K, the MT phase probably exhibits a centrosymmetric crystalline structure (confidence higher than 99%³⁶).

Another interesting result is that no hysteresis was observed for the SH signal upon heating and cooling. That is to say, the SH intensity profile is thus completely reversible (i.e., thermal cycles after cycles or after stopping and restarting the heating/cooling process). Consequently, a second-order transition between MT \leftrightarrow LT can be suspected, complementary with the following observations:

- (i) no detectable enthalpy change detected by DSC around 178 K;
- (ii) no transition front propagation observed by cold-stage microscope (see SI-5);
- (iii) no change of the cell volume at the presumed transition temperature (178 K) in the work of Ben Hassine et al.¹⁹

A thorough reinvestigation of the structures resolved from XRPD at various low temperatures confirmed this hypothesis as described in the following.

Crystal Structure of MT Phase Determined from XRPD. When cooling down from HT phase to the LT phase, single crystals break, and thus, powder diffraction is the only way to determine the structure of the low temperature phases. Therefore, powder X-ray patterns obtained at 90 K and 190 K were submitted to a Rietveld refinement,⁴⁴ with the same rigid-body constraints that are depicted in the work of Ben Hassine et al.¹⁹ A single overall isotropic displacement parameter and preferred orientation by using the Rietveld–Toraya function were refined. The final refined patterns together with the experimental and refined pattern differences are shown in Figure 4. The Rietveld refinement converged for the LT phase and the MT phase to a final R_{wp} value of 6.60% and 6.32%, respectively. The determined crystallographic data of both phases are summarized in Table 1.

A crystal structure validation by Platon⁴⁵ was performed on the two resolved space groups. For the LT crystal structure at 90 K, Platon results showed that no space group change is needed. While, if the MT phase is resolved in the space group of the LT phase (at 190 K), missed or additional symmetry is reported and Platon suggested the space group of $P4_2/nmc$. These results proved that the resolutions of the space group in the MT and LT phases are robust.

Mechanism of the MT \leftrightarrow LT Phase Transition. The presumed second-order phase transition of MT \leftrightarrow LT can be

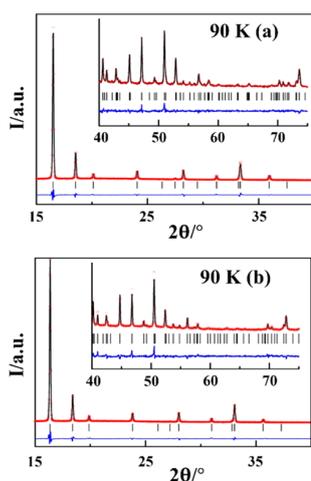


Figure 4. Experimental (red circles) and Rietveld refined (black line) diffraction patterns along with the difference profile (blue line) and Bragg reflections (vertical black sticks) of (a) the LT phase at 90 K and the (b) MT phase at 190 K. The insets show the high angle portion of each pattern (scaled to enhance their visibility).

Table 1. Crystallographic Data Determined for the MT Phase and the LT Phase

	MT phase	LT phase
temperature (K)	190	90
crystal system	tetragonal	tetragonal
space group	$P4_2/nmc$	$P\bar{4}2_1c$
$a = b$ (Å)	6.8145 (5)	6.7696 (4)
c (Å)	8.9232 (9)	8.8211 (9)
Z	2	2
volume (Å ³)	414.37 (7)	404.25 (6)
density (g/cm ³)	1.236	1.267

confirmed and interpreted microscopically by means of analysis of thermally induced structural changes. The structure of the LT phase is shown in Figure 5(a). The angle (ψ) defined

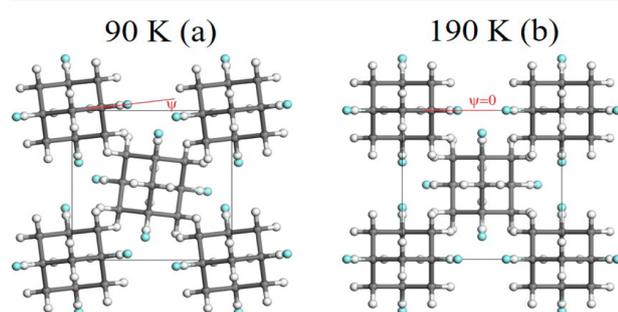


Figure 5. Crystal structure of 1-F-A: (a) LT phase ($P\bar{4}2_1c$, $Z = 2$) at 90 K and (b) MT phase ($P4_2/nmc$, $Z = 2$) at 190 K. The fractional occupancy of 1/4 of the fluorine atoms (blue) remains unchanged across the MT ↔ LT transition.

between the C–F bond of the four equilibrium positions for the statistically disordered fluorine atoms (i.e., the molecular dipole direction) with the a (or b) tetragonal axis is ca. 6.8° at 90 K. Increasing the temperature, such angle continuously decreases, and at ca. 180 K, it vanishes and remains null until the phase transition to the HT phase. Such changes provide

two new mirror planes perpendicular to the a and b tetragonal axes. Thus, the noncentrosymmetric space group $P\bar{4}2_1c$ ($Z = 2$) transforms to the centrosymmetric space group $P4_2/nmc$ ($Z = 2$), giving rise to the so-called MT phase, which represents a group–subgroup transition. In addition, lattice parameters as well as volume as a function of temperature do not show any discontinuity (see SI-6). Therefore, the group–subgroup relation, the continuity of the lattice parameters and volume through the LT to the MT phase transition are in agreement with the continuity of the dynamic properties across this second-order phase transition.¹⁹

Figure 5(b) depicts a structural projection of the MT phase along the c plane at 190 K. It is worth noting that the fractional occupancy of 1/4 of the fluorine atoms remains unchanged across the group–subgroup transition (MT ↔ LT). Therefore, it is probable that the phase transition does not change the type of molecular reorientation and that the dynamics and frequency of molecular motions in the solid state are not (or slightly) modified at the transition temperature (178 K). This could be an explanation of why this group–subgroup transition was not highlighted by other techniques such as BDS or solid-state NMR.^{8,19}

To summarize, at 178 K, a second-order transition from the MT to the LT phase starts by a tilt of the angle ψ , resulting in an immediate change in the crystal structure. Then this angle ψ increases continuously with decreasing temperature but the crystal structure remains in the LT phase. The above explanations fit well with the TR-SHG results. In Figure 3, the SH signal increases continuously from 178 to 100 K. Because SHG is intrinsically related to the crystal structure and molecular fluctuations,³⁶ it suggests that each SH signal corresponds to a LT form in which 1-F-A molecules are tilted at a certain angle (e.g., $\psi = 6.8^\circ$ at 90 K) by thermal agitation.

Variation of the Order Parameter with Temperature. The order parameter η describes the extent of order or disorder in a material. It is equal to unity in the perfectly ordered state and zero in the completely disordered state.⁴⁶

TR-SHG was used to track the variation of the order parameter η (according to the Landau theory) versus temperature and to determine the critical exponent β characteristic of this variation.

The temperature dependence of the SH intensity can be expressed as⁴⁷

$$I_{\text{SHG}}(T) \propto (\chi^{(2)}(T))^2 \left[\frac{l^2(T)}{n_1^2(T)n_2(T)} \cdot \frac{\sin^2(\delta(T))}{(\delta(T))^2} \right] \quad (1)$$

where l is the thickness of the crystals, and n_1 and n_2 are the indices of refraction for $\lambda_1 = 1.064 \mu\text{m}$ (fundamental beam) and $\lambda_2 = 0.532 \mu\text{m}$ (second harmonic beam), respectively. $\chi^{(2)}$ is the nonlinear susceptibility tensor, and $\delta = \frac{\pi l}{2l_c}$ with the coherence

$$\text{length } l_c = \frac{\lambda_1}{4|n_1 - n_2|}.$$

The term within brackets in eq 1 is generally responsible for a sin-square modulation (\sin^2) of the SH intensity for single crystals. Considering that, for powders, the orientations of the crystals are random (averaging over all crystallographic directions) and the particle size (mean value ca. $200 \mu\text{m}$ in the present study) is likely to exceed the coherence length,²⁰ this modulation term can be neglected. Thus, in the following, we assume that the SH intensity is proportional to $(\chi^{(2)}(T))^2$. $\chi^{(2)}(T)$ is a third rank tensor with 27 coefficients, but the number of independent coefficients can be reduced to 3 in the

crystal class $\bar{4}2m$ by symmetry considerations. Moreover, assuming Kleinman conditions⁴⁸ are valid (no dispersion and absorption), the number of independent coefficients of the susceptibility tensor can be reduced to only one (d_{14} in the current case) and $\chi^{(2)}(T)$ can be expressed as (in the contracted notation):^{49,50}

$$\chi^{(2)}(T) = 2 \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} \end{bmatrix}$$

Taking into account the previous simplifications, $I_{\text{SHG}}(T)$ can be considered proportional to $d_{\text{eff}}^2(T)$, where d_{eff} is the effective coefficient of the nonlinear susceptibility. In the present case, d_{eff} is proportional to the d_{14} coefficient (using Voigt's convention).⁵¹

Moreover, d_{14} has already been shown to be a linear function of the order parameter η_{SHG} ^{35,36} in single crystals. In the present study, measurements are performed on powder samples with random crystallographic orientations, but that does not modify the fact that $\chi^{(2)}(T)$ depends only on one coefficient. Therefore, we can assume that the SH signal variations will be the same in all crystallographic directions. Hence, the square root of the SH intensity can be taken as an order parameter:

$$\sqrt{I_{\text{SHG}}(T)} \propto d_{\text{eff}}(T) \propto \eta \quad (2)$$

The evolution of the order parameter η with temperature can be described by a simple critical power law derived from Landau theory:^{35,52}

$$\eta = A \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^\beta \quad (3)$$

where A is a prefactor, T_c is the transition temperature, and β is the critical exponent.

Based on eqs 2 and 3, T_c and β values can be extracted from SHG results using

$$\eta = \sqrt{I_{\text{SHG}}(T)} = A \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^\beta \quad (4)$$

The fitting procedure performed from eq 4 with A , T_c and β as free parameters returns upon cooling a β value of 0.255 ± 0.008 with $T_c = 178.8 \pm 0.3$ K. Upon heating, β is 0.263 ± 0.008 with $T_c = 179.1 \pm 0.3$ K (Figure 6). The experimental transition temperature (T_c : 178 K to 180 K) is thus consistent with the temperature determined by the fitting.

The order parameter η can also be obtained from XRPD by recording ψ (the angle between the molecular dipole C–F bond and the crystallographic a axis) versus temperature (see Figure 6). The XRPD data is fitted according to the power law (eq 4), in which A corresponds to $\psi_{(T=0\text{K})}$ and gives rise to $\beta = 0.250 \pm 0.027$ and $T_c = 180.0 \pm 0.1$ K. It should be noticed here that the lowest temperature at which the structure was solved was 90 K, close to the temperature (92 K) at which reorientational motions are characterized by a relaxation time of the order of 100 s.¹⁹ Below such temperature, reorientational motions are frozen, according to the previous dynamic study,¹⁹ and thus, the LT phase becomes a low dimensional glass.^{53–55}

It is obvious that such a LT phase cannot be the stable phase at 0 K (the frozen disorder would confer a nonzero entropy) and the true stable phase remains, at present, elusive. Despite such

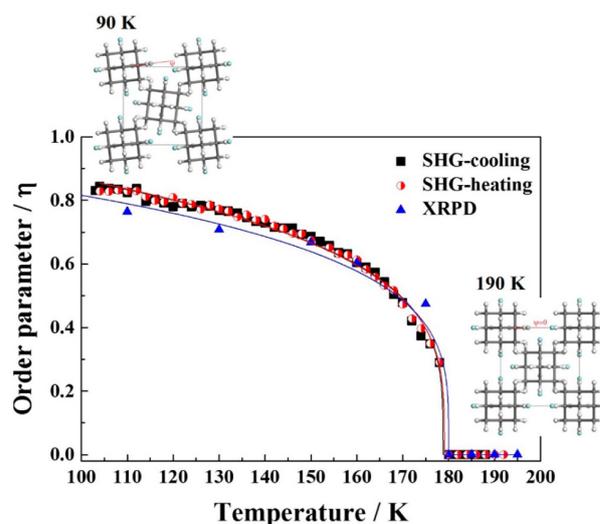


Figure 6. Order parameters determined from normalized values of the TR-SHG data and the angle ψ between the C–F bond and the a (or b) crystallographic axis from XRPD. The black line corresponds to the fit of eq 4 for the TR-SHG data on cooling (β is 0.255 ± 0.008 with $T_c = 178.8 \pm 0.3$ K). The red line corresponds to the fit on heating (β is 0.263 ± 0.008 with $T_c = 179.1 \pm 0.3$ K). The blue line corresponds to the fit of XRPD data (β is 0.250 ± 0.027 with $T_c = 180.0 \pm 0.1$ K).

thermodynamic evidence, for both TR-SHG and ψ angle data from XRPD, we have assumed a continuous variation with temperature below 90 K and renormalization was performed under the hypothesis that the order parameter equals unity at 0 K. Under such assumptions, Figure 6 clearly shows that both TR-SHG and the ψ angle from XRPD describe the second-order transition.

CONCLUSIONS

Phase transitions of 1-F-A were thoroughly investigated by using TR-SHG and XRPD. The combination of both techniques unveiled a new phase with a stability domain between 178 and 231 K. A second-order transition occurs at 178 K between the LT phase ($P4_2/c$) and the intermediate temperature phase (MT, $P4_2/nmc$), which arises from a continuous tilt of the molecules by thermal agitation. A first-order transition occurs at 231 K between the MT phase and the high temperature cubic phase HT ($Fm\bar{3}m$). Moreover, variation of the order parameter versus temperature for the second-order transition was monitored by TR-SHG and XRPD, and results are in good agreement to support the proposed second-order transition mechanism.

In this work, the hint of a second-order phase transition might arouse certain debate, as in the literature, for several compounds, second-order transitions finally turned out to be first-order transitions.⁵⁶ For instance, the undetectable thermal signature of these transitions might be interpreted as inconsistent with thermodynamics. In fact, the structure differences between LT and MT phases are very subtle and the phase transition arises from a slight tilt of the 1-F-A molecule. Neither lattice parameters nor volume show discontinuity at the transition temperature (178 K). Consequently, transition between both phases should be difficult, even impossible, to be detected by usual DSC measurements. Measurement of heat capacity (C_p) at low temperature might give some indications of the MT \leftrightarrow LT transition. So, further

study of this second-order transition combining other techniques could be suitable. For example, X-ray absorption near edge structure (XANES) might provide certain information about the change of the local symmetry. Finally, this work underlines that the study of polymorphs and phase transitions should be carried out carefully. The combination of TR-SHG and XRPD seems a suitable tool to monitor subtle symmetry changes when noncentrosymmetric structures are involved, such as, in diamondoids. In light of the present study, a thorough reinvestigation of phase transitions in adamantane derivatives could be envisaged.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.cgd.7b00353.

Purification procedure for 1-fluoro-adamantane, purity checking process of purified 1-fluoro-adamantane, DSC curve for the phase transitions of 1-F-A measured at a 5 K/min heating/cooling rate, TR-SHG curve obtained for 1-fluoro-adamantane by annealing at 213 K for 10 h, TR-SHG curve obtained for 1-fluoro-adamantane by annealing at 167 K for 10 h (inset), variations of the unit cell parameter a , the unit cell parameter c , and the volume of 1-fluoro-adamantane in the temperature range 90 K to 220 K (PDF)

Cold-stage microscopy observations of the phase transition of 1-fluoro-adamantane (MPG)

Accession Codes

CCDC 1523635–1523636 contain the supplementary crystallographic data for this paper. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by emailing data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: gerard.coquerel@univ-rouen.fr.

ORCID

Lina Yuan: 0000-0003-3687-2495

Valérie Dupray: 0000-0001-6188-0943

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This work was partially supported by the CICyT (Spain) Project FIS2011-24439, and by DGU (Catalonia) project 2014SGR00581.

■ REFERENCES

- McIntosh, G. C.; Yoon, M.; Berber, S.; Tománek, D. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2004**, *70* (4), 45401.
- Dahl, J. E.; Liu, S. G.; Carlson, R. M. K. *Science* **2003**, *299* (5603), 96–99.
- Yang, W. L.; Fabbri, J. D.; Willey, T. M.; Lee, J. R. I.; Dahl, J. E.; Carlson, R. M. K.; Schreiner, P. R.; Fokin, A. A.; Tkachenko, B. A.; Fokina, N. A.; Meevasana, W.; Mannella, N.; Tanaka, K.; Zhou, X. J.; van Buuren, T.; Kelly, M. A.; Hussain, Z.; Melosh, N. A.; Shen, Z.-X. *Science* **2007**, *316* (5830), 1460–1462.
- Wang, Y.; Kioupakis, E.; Lu, X.; Wegner, D.; Yamachika, R.; Dahl, J. E.; Carlson, R. M. K.; Louie, S. G.; Crommie, M. F. *Nat. Mater.* **2008**, *7* (1), 38–42.
- Guo, W.; Galoppini, E.; Gilardi, R.; Rydja, G. I.; Chen, Y.-H. *Cryst. Growth Des.* **2001**, *1* (3), 231–237.
- Affouard, F.; Guinet, Y.; Denicourt, T.; Descamps, M. *J. Phys.: Condens. Matter* **2001**, *13* (33), 7237–7248.
- Bée, M.; Amoureux, J. P. *Mol. Phys.* **1983**, *48* (1), 63–79.
- Decressain, R.; Amoureux, J. P.; Carpentier, L.; Nagy, J. B. *Mol. Phys.* **1991**, *73* (3), 553–569.
- Ben Hassine, B.; Negrier, Ph.; Barrio, M.; Mondieig, D.; Massip, S.; Tamarit, J. Ll. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15* (8), 4149–4155.
- Negrier, Ph.; Barrio, M.; Romanini, M.; Tamarit, J. Ll.; Mondieig, D.; Krivchikov, A. I.; Kepinski, L.; Jezowski, A.; Szweczyk, D. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14* (5), 2626–2632.
- Negrier, Ph.; Barrio, M.; Tamarit, J. Ll.; Mondieig, D. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118* (32), 9595–9603.
- Clark, T.; Knox, T. M. O.; Mackle, H.; McKervey, M. A. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1977**, *73* (0), 1224.
- Kawai, N. T.; Gilson, D. F. R.; Butler, I. S. *Can. J. Chem.* **1991**, *69* (11), 1758–1765.
- Jaeger, G. *Arch. Hist. Exact Sci.* **1998**, *53* (1), 51–81.
- Amoureux, J. P.; Bée, M.; Sauvajol, J. L. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1982**, *38* (7), 1984–1989.
- Guinet, Y.; Sauvajol, J. L.; Muller, M. *Mol. Phys.* **1988**, *65* (3), 723–738.
- Amoureux, J. P.; Castelain, M.; Bée, M.; Benadda, M. D.; More, M. *Mol. Phys.* **1985**, *55* (1), 241–251.
- Bée, M.; Amoureux, J. P. *Mol. Phys.* **1983**, *50* (4), 585–602.
- Ben Hassine, B.; Negrier, Ph.; Romanini, M.; Barrio, M.; Macovez, R.; Kallel, A.; Mondieig, D.; Tamarit, J. Ll. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (16), 10924–10930.
- Kurtz, S. K.; Perry, T. T. *J. Appl. Phys.* **1968**, *39* (8), 3798–3813.
- Dougherty, J. P.; Kurtz, S. K. *J. Appl. Crystallogr.* **1976**, *9*, 145–158.
- Franken, P. A.; Ward, J. F. *Rev. Mod. Phys.* **1963**, *35* (1), 23–39.
- Wanapun, D.; Kestur, U. S.; Kissick, D. J.; Simpson, G. J.; Taylor, L. S. *Anal. Chem.* **2010**, *82* (13), 5425–5432.
- Sutherland, R. L. *Handbook of Nonlinear Optics*, 2nd ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, 2003.
- Bloembergen, N. *Nonlinear Optics (World Scientific)*, 4th ed.; World Scientific Publishing: Singapore, 1996.
- Vogt, H. *Appl. Phys.* **1974**, *5* (2), 85–96.
- Vogt, H. *Phys. Status Solidi B* **1973**, *58* (2), 705–714.
- Clevers, S.; Simon, F.; Sanselme, M.; Dupray, V.; Coquerel, G. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13* (8), 3697–3704.
- Smilowitz, L.; Henson, B. F.; Asay, B. W.; Dickson, P. M. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117* (8), 3789–3798.
- Smilowitz, L.; Henson, B. F.; Romero, J. J. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113* (35), 9650–9657.
- Hall, R. C.; Paul, I. C.; Curtin, D. Y. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110* (9), 2848–2854.
- Aktsipetrov, O. A.; Misuryaev, T. V.; Murzina, T. V.; Blinov, L. M.; Fridkin, V. M.; Palto, S. P. *Opt. Lett.* **2000**, *25* (6), 411–413.
- Bergman, J. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98* (4), 1054–1055.
- Clevers, S.; Rougeot, C.; Simon, F.; Sanselme, M.; Dupray, V.; Coquerel, G. *J. Mol. Struct.* **2014**, *1078*, 61–67.
- Steinbrener, S.; Jahn, I. R. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **1978**, *11* (7), 1337–1349.
- Chemla, D. S. *Rep. Prog. Phys.* **1980**, *43* (10), 1191.
- Sutherland, R. L. *Handbook of Nonlinear Optics*, 2nd ed.; Marcel Dekker: New York, 2003.
- Miller, R. C. *Appl. Phys. Lett.* **1964**, *5* (1), 17–19.
- Donakowski, M. D.; Gautier, R.; Lu, H.; Tran, T. T.; Cantwell, J. R.; Halasyamani, P. S.; Poeppelmeier, K. R. *Inorg. Chem.* **2015**, *54* (3), 765–772.
- Yuan, L.; Clevers, S.; Couvrat, N.; Cartigny, Y.; Dupray, V.; Coquerel, G. *Chem. Eng. Technol.* **2016**, *39* (7), 1326–1332.

- (41) Clevers, S.; Simon, F.; Dupray, V.; Coquerel, G. J. *Therm. Anal. Calorim.* **2013**, *112* (1), 271–277.
- (42) Simon, F.; Clevers, S.; Gbabode, G.; Couvrat, N.; Agasse-Peulon, V.; Sanselme, M.; Dupray, V.; Coquerel, G. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15* (2), 946–960.
- (43) Simon, F.; Clevers, S.; Dupray, V.; Coquerel, G. *Chem. Eng. Technol.* **2015**, *38* (6), 971–983.
- (44) Rietveld, H. M. J. *Appl. Crystallogr.* **1969**, *2* (2), 65–71.
- (45) Spek, A. L. *Acta Crystallogr., Sect. D: Biol. Crystallogr.* **2009**, *65* (2), 148–155.
- (46) Rao, C. N. R.; Rao, K. J. *Phase Transitions in Solids: An Approach to the Study of the Chemistry and Physics of Solids*; McGraw-Hill: 1978.
- (47) Boyd, G.; Kasper, H.; McFee, J. *IEEE J. Quantum Electron.* **1971**, *7* (12), 563–573.
- (48) Boyd, R. W. *Nonlinear Optics*, 3rd ed.; Academic Press: Burlington, 2008; pp 1–67.
- (49) Nye, J. F. *Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices*; Clarendon Press, 1985.
- (50) Marder, S. R.; Sohn, J. E.; Stucky, G. D. *Materials for Nonlinear Optics: Chemical Perspectives*; American Chemical Society, 1991.
- (51) Dmitriev, V. G.; Gurzadyan, G. G.; Nikogosyan, D. N.; Lotsch, H. K. V. *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*; Springer Series in Optical Sciences; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1999; Vol. 64.
- (52) Bruins, D. E.; Garland, C. W. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63* (10), 4139–4142.
- (53) Romanini, M.; Barrio, M.; Capaccioli, S.; Macovez, R.; Ruiz-Martin, M. D.; Tamarit, J. Ll. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (19), 10614–10621.
- (54) Pérez, S. C.; Zuriaga, M.; Serra, P.; Wolfenson, A.; Negrier, Ph.; Tamarit, J. Ll. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143* (13), 134502.
- (55) Tripathi, P.; Mitsari, E.; Romanini, M.; Serra, P.; Tamarit, J.; Ll.; Zuriaga, M.; Macovez, R. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144* (16), 164505.
- (56) Mnyukh, Y. *Fundamentals of Solid-State Phase Transitions, Ferromagnetism and Ferroelectricity*; AuthorHouse, 2001.

Annexe B

Extrait des CIF (Positions Atomiques) des structures

Extrait du CIF (Positions Atomiques) du 1-fluoroadamantane à 100K

loop_

_atom_site_label

_atom_site_type_symbol

_atom_site_fract_x

_atom_site_fract_y

_atom_site_fract_z

_atom_site_U_iso_or_equiv

_atom_site_adp_type

_atom_site_occupancy

F1	F	0.34701(12)	0.0405(11)	-0.18976(0)	0.05000	Uiso	0.25
C1	C	0.18308(6)	0.0214(6)	-0.10011(0)	0.05000	Uiso	1.00
H1	H	0.29915(12)	0.0349(10)	-0.16358(0)	0.05000	Uiso	0.75
C2	C	0.00000(0)	0.00000(0)	-0.20003(0)	0.05000	Uiso	1.00
H2	H	-0.0133(4)	0.11427(3)	-0.26542(0)	0.05000	Uiso	1.00
C3	C	0.1616(7)	0.2042(5)	0.00000(0)	0.05000	Uiso	1.00
H31	H	0.2782(7)	0.2205(8)	0.06249(0)	0.05000	Uiso	1.00
H32	H	0.1506(11)	0.3215(5)	-0.06249(0)	0.05000	Uiso	1.00

Extrait du CIF (Positions Atomiques) du 1-fluoroadamantane à 295K

loop_

_atom_site_label

_atom_site_type_symbol

_atom_site_fract_x

_atom_site_fract_y

_atom_site_fract_z

_atom_site_U_iso_or_equiv

_atom_site_adp_type

_atom_site_occupancy

C2	C	0.00000	0.00000	0.18477	0.05000	Uiso	1.000
H2	H	0.05772	-0.05772	0.24518	0.05000	Uiso	0.500
H1	H	0.15110	0.15110	0.15110	0.05000	Uiso	0.375
F1	F	0.17528	0.17528	0.17528	0.05000	Uiso	0.125
C1	C	0.09248	0.09248	0.09248	0.05000	Uiso	0.500

Extrait du CIF (Positions Atomiques) du 1-adamantaneméthanol à 90K

loop_

_atom_site_label

_atom_site_type_symbol

_atom_site_fract_x

_atom_site_fract_y

_atom_site_fract_z

_atom_site_U_iso_or_equiv

_atom_site_adp_type

_atom_site_occupancy

C21	C	0.3240(3)	0.1659(5)	0.3251(3)	0.00000	Uiso	1.00
C26	C	0.2769(5)	0.2129(5)	0.2553(3)	0.00000	Uiso	1.00
C25	C	0.1576(5)	0.2177(6)	0.2595(4)	0.00000	Uiso	1.00
C27	C	0.1256(5)	0.3024(7)	0.3193(4)	0.00000	Uiso	1.00
C29	C	0.1702(5)	0.2552(5)	0.3891(4)	0.00000	Uiso	1.00
C28	C	0.2895(4)	0.2505(5)	0.3851(3)	0.00000	Uiso	1.00
C24	C	0.1151(5)	0.0906(7)	0.2736(4)	0.00000	Uiso	1.00
C23	C	0.1598(4)	0.0437(6)	0.3434(4)	0.00000	Uiso	1.00
C22	C	0.2791(4)	0.0389(5)	0.3393(3)	0.00000	Uiso	1.00
C30	C	0.1278(4)	0.1282(6)	0.4033(4)	0.00000	Uiso	1.00
C31	C	0.4432(3)	0.1594(8)	0.3212(5)	0.00000	Uiso	1.00
O21	O	0.4884(4)	0.1171(10)	0.3837(6)	0.00000	Uiso	1.00
H262	H	0.2992(7)	0.1554(5)	0.2125(3)	0.00000	Uiso	1.00
H261	H	0.3060(7)	0.3016(5)	0.2438(3)	0.00000	Uiso	1.00
H25	H	0.1261(7)	0.2507(8)	0.2106(4)	0.00000	Uiso	1.00
H271	H	0.0421(5)	0.3078(9)	0.3220(6)	0.00000	Uiso	1.00
H272	H	0.1538(7)	0.3920(6)	0.3094(4)	0.00000	Uiso	1.00
H29	H	0.1476(7)	0.3145(6)	0.4310(4)	0.00000	Uiso	1.00

H281	H	0.3190(6)	0.3401(5)	0.3768(3)	0.00000	Uiso	1.00
H282	H	0.3208(6)	0.2197(5)	0.4345(3)	0.00000	Uiso	1.00
H241	H	0.1360(7)	0.0310(7)	0.2315(4)	0.00000	Uiso	1.00
H242	H	0.0315(5)	0.0927(10)	0.2756(6)	0.00000	Uiso	1.00
H23	H	0.1301(6)	-0.0453(6)	0.3533(4)	0.00000	Uiso	1.00
H221	H	0.3014(6)	-0.0225(5)	0.2983(3)	0.00000	Uiso	1.00
H222	H	0.3101(5)	0.0034(5)	0.3878(3)	0.00000	Uiso	1.00
H301	H	0.0443(4)	0.1309(9)	0.4072(5)	0.00000	Uiso	1.00
H302	H	0.1575(6)	0.0950(5)	0.4526(4)	0.00000	Uiso	1.00
H311	H	0.4748(4)	0.2472(9)	0.3106(5)	0.00000	Uiso	1.00
H312	H	0.4662(5)	0.1002(8)	0.2795(5)	0.00000	Uiso	1.00
H211	H	0.4927(5)	0.0316(10)	0.3795(6)	0.00000	Uiso	1.00
C41	C	0.3177(3)	0.1736(5)	0.6711(4)	0.00000	Uiso	1.00
C48	C	0.2758(4)	0.2192(5)	0.5995(3)	0.00000	Uiso	1.00
C49	C	0.1565(4)	0.2109(5)	0.5968(4)	0.00000	Uiso	1.00
C47	C	0.1103(4)	0.2885(7)	0.6556(5)	0.00000	Uiso	1.00
C45	C	0.1498(5)	0.2424(6)	0.7270(4)	0.00000	Uiso	1.00
C46	C	0.2692(5)	0.2508(5)	0.7299(3)	0.00000	Uiso	1.00
C50	C	0.1230(5)	0.0792(6)	0.6066(4)	0.00000	Uiso	1.00
C43	C	0.1625(5)	0.0334(6)	0.6780(4)	0.00000	Uiso	1.00
C42	C	0.2818(5)	0.0416(5)	0.6809(3)	0.00000	Uiso	1.00
C44	C	0.1163(6)	0.1107(7)	0.7369(5)	0.00000	Uiso	1.00
C51	C	0.4371(3)	0.1802(8)	0.6740(5)	0.00000	Uiso	1.00
O41	O	0.4837(4)	0.1112(9)	0.6213(6)	0.00000	Uiso	1.00
H482	H	0.3080(6)	0.1668(5)	0.5574(3)	0.00000	Uiso	1.00
H481	H	0.2989(6)	0.3113(5)	0.5910(3)	0.00000	Uiso	1.00
H49	H	0.1286(7)	0.2431(6)	0.5468(5)	0.00000	Uiso	1.00
H471	H	0.0267(4)	0.2848(9)	0.6534(7)	0.00000	Uiso	1.00
H472	H	0.1322(6)	0.3813(6)	0.6486(5)	0.00000	Uiso	1.00

H45	H	0.1174(7)	0.2967(7)	0.7682(5)	0.00000	Uiso	1.00
H462	H	0.2921(7)	0.3436(5)	0.7246(3)	0.00000	Uiso	1.00
H461	H	0.2966(7)	0.2208(5)	0.7805(3)	0.00000	Uiso	1.00
H502	H	0.1538(7)	0.0244(5)	0.5651(4)	0.00000	Uiso	1.00
H501	H	0.0395(5)	0.0722(8)	0.6037(6)	0.00000	Uiso	1.00
H43	H	0.1390(7)	-0.0589(6)	0.6849(4)	0.00000	Uiso	1.00
H422	H	0.3140(6)	-0.0148(5)	0.6405(4)	0.00000	Uiso	1.00
H421	H	0.3094(7)	0.0070(5)	0.7304(4)	0.00000	Uiso	1.00
H442	H	0.0328(6)	0.1042(10)	0.7360(6)	0.00000	Uiso	1.00
H441	H	0.1425(8)	0.0781(7)	0.7872(4)	0.00000	Uiso	1.00
H512	H	0.4653(5)	0.1480(8)	0.7238(6)	0.00000	Uiso	1.00
H511	H	0.4625(4)	0.2718(8)	0.6680(6)	0.00000	Uiso	1.00
H411	H	0.4913(5)	0.1628(10)	0.5817(6)	0.00000	Uiso	1.00
C1	C	0.1727(4)	0.1618(4)	-0.0068(3)	0.00000	Uiso	1.00
C2	C	0.2159(5)	0.2447(4)	-0.0649(3)	0.00000	Uiso	1.00
C3	C	0.3354(5)	0.2473(5)	-0.0619(4)	0.00000	Uiso	1.00
C10	C	0.3716(4)	0.2950(6)	0.0099(5)	0.00000	Uiso	1.00
C9	C	0.3309(5)	0.2119(5)	0.0680(4)	0.00000	Uiso	1.00
C8	C	0.2113(5)	0.2093(4)	0.0652(3)	0.00000	Uiso	1.00
C4	C	0.3779(6)	0.1193(6)	-0.0729(5)	0.00000	Uiso	1.00
C5	C	0.3371(5)	0.0365(5)	-0.0147(5)	0.00000	Uiso	1.00
C6	C	0.2176(6)	0.0338(4)	-0.0176(4)	0.00000	Uiso	1.00
C7	C	0.3733(5)	0.0839(6)	0.0572(5)	0.00000	Uiso	1.00
C11	C	0.0533(4)	0.1575(7)	-0.0098(5)	0.00000	Uiso	1.00
O1	O	0.0083(4)	0.2713(8)	-0.0003(6)	0.00000	Uiso	1.00
H21	H	0.1907(7)	0.2136(4)	-0.1158(3)	0.00000	Uiso	1.00
H22	H	0.1867(5)	0.3350(4)	-0.0589(4)	0.00000	Uiso	1.00
H3	H	0.3641(7)	0.3054(6)	-0.1026(5)	0.00000	Uiso	1.00
H101	H	0.4552(4)	0.2989(8)	0.0121(6)	0.00000	Uiso	1.00

H102	H	0.3434(6)	0.3853(5)	0.0176(4)	0.00000	Uiso	1.00
H9	H	0.3564(7)	0.2453(6)	0.1183(5)	0.00000	Uiso	1.00
H81	H	0.1820(6)	0.2987(4)	0.0745(4)	0.00000	Uiso	1.00
H82	H	0.1829(6)	0.1530(4)	0.1068(3)	0.00000	Uiso	1.00
H41	H	0.3541(8)	0.0858(6)	-0.1235(5)	0.00000	Uiso	1.00
H42	H	0.4616(5)	0.1205(8)	-0.0719(7)	0.00000	Uiso	1.00
H5	H	0.3668(7)	-0.0532(6)	-0.0223(6)	0.00000	Uiso	1.00
H61	H	0.1925(7)	-0.0020(4)	-0.0675(3)	0.00000	Uiso	1.00
H62	H	0.1893(7)	-0.0264(4)	0.0222(3)	0.00000	Uiso	1.00
H71	H	0.4569(5)	0.0846(9)	0.0601(7)	0.00000	Uiso	1.00
H72	H	0.3463(7)	0.0254(6)	0.0982(5)	0.00000	Uiso	1.00
H112	H	0.0274(5)	0.1233(8)	-0.0597(5)	0.00000	Uiso	1.00
H111	H	0.0242(4)	0.0987(8)	0.0304(5)	0.00000	Uiso	1.00
H11	H	0.0011(5)	0.3064(8)	-0.0458(6)	0.00000	Uiso	1.00

Extrait du CIF (Positions Atomiques) du 1-adamantaneméthanol à 275K (sur monocristal)

loop_

_atom_site_label

_atom_site_type_symbol

_atom_site_fract_x

_atom_site_fract_y

_atom_site_fract_z

_atom_site_U_iso_or_equiv

_atom_site_adp_type

_atom_site_occupancy

_atom_site_symmetry_multiplicity

_atom_site_calc_flag

_atom_site_refinement_flags

_atom_site_disorder_assembly

_atom_site_disorder_group

C1 C 0.1660(2) 0.31922(16) 0.33129(11) 0.0724(6) Uani 1 1 d . . .

C2 C 0.2312(2) 0.27726(19) 0.39209(12) 0.0858(7) Uani 1 1 d . . .

H2A H 0.1934 0.2999 0.4336 0.103 Uiso 1 1 calc R . .

H2B H 0.3106 0.3031 0.3921 0.103 Uiso 1 1 calc R . .

C3 C 0.2331(2) 0.16069(19) 0.38995(12) 0.0906(8) Uani 1 1 d . . .

H3 H 0.2746 0.1344 0.4298 0.109 Uiso 1 1 calc R . .

C4 C 0.2932(2) 0.1247(2) 0.32598(14) 0.0984(8) Uani 1 1 d . . .

H4A H 0.3735 0.1484 0.3256 0.118 Uiso 1 1 calc R . .

H4B H 0.2938 0.0507 0.3246 0.118 Uiso 1 1 calc R . .

C5 C 0.2293(2) 0.16587(19) 0.26476(12) 0.0866(7) Uani 1 1 d . . .

H5 H 0.2687 0.1431 0.2233 0.104 Uiso 1 1 calc R . .

C6 C 0.2283(2) 0.28021(19) 0.26698(11) 0.0884(7) Uani 1 1 d . . .

H6A H 0.1887 0.3063 0.2270 0.106 Uiso 1 1 calc R . .

H6B H 0.3080 0.3054 0.2664 0.106 Uiso 1 1 calc R . .
C7 C 0.04324(19) 0.27776(18) 0.33132(13) 0.0821(7) Uani 1 1 d . . .
H7A H 0.0011 0.3040 0.2923 0.099 Uiso 1 1 calc R . .
H7B H 0.0029 0.3000 0.3721 0.099 Uiso 1 1 calc R . .
C8 C 0.0454(2) 0.16117(19) 0.32865(14) 0.0868(7) Uani 1 1 d . . .
H8 H -0.0348 0.1351 0.3287 0.104 Uiso 1 1 calc R . .
C9 C 0.1069(2) 0.1257(2) 0.26557(13) 0.0929(8) Uani 1 1 d . . .
H9A H 0.1082 0.0517 0.2644 0.111 Uiso 1 1 calc R . .
H9B H 0.0652 0.1497 0.2258 0.111 Uiso 1 1 calc R . .
C10 C 0.1092(3) 0.1210(2) 0.38964(14) 0.0978(8) Uani 1 1 d . . .
H10A H 0.1099 0.0470 0.3885 0.117 Uiso 1 1 calc R . .
H10B H 0.0695 0.1424 0.4307 0.117 Uiso 1 1 calc R . .
C11 C 0.1660(3) 0.4345(2) 0.33052(16) 0.1137(10) Uani 1 1 d . . .
H11A H 0.2462 0.4580 0.3276 0.136 Uiso 1 1 calc R . .
H11B H 0.1258 0.4575 0.2899 0.136 Uiso 1 1 calc R . .
O12 O 0.1132(2) 0.48013(15) 0.38734(13) 0.1422(9) Uani 1 1 d . . .
H12A H 0.1740 0.4896 0.4210 0.213 Uiso 0.50 1 d P . .
H12B H 0.0314 0.4892 0.3759 0.213 Uiso 0.50 1 d P . .
C21 C 0.1644(3) 0.1760(2) 0.0000 0.0724(8) Uani 1 2 d S . .
C22 C 0.0415(3) 0.2214(3) 0.0000 0.1099(14) Uani 1 2 d S . .
H22B H -0.0003 0.1977 -0.0398 0.132 Uiso 1 1 calc R . .
H22A H -0.0003 0.1977 0.0398 0.132 Uiso 1 1 calc R . .
C23 C 0.0436(3) 0.3369(3) 0.0000 0.1056(13) Uani 1 2 d S . .
H23 H -0.0365 0.3632 0.0000 0.127 Uiso 1 2 calc SR . .
C27 C 0.2261(2) 0.21499(18) 0.06241(11) 0.0819(7) Uani 1 1 d . . .
H27A H 0.3053 0.1888 0.0634 0.098 Uiso 1 1 calc R . .
H27B H 0.1860 0.1909 0.1027 0.098 Uiso 1 1 calc R . .
C28 C 0.2288(2) 0.33177(18) 0.06241(12) 0.0845(7) Uani 1 1 d . . .
H28 H 0.2702 0.3559 0.1029 0.101 Uiso 1 1 calc R . .

C29 C 0.2907(3) 0.3688(3) 0.0000 0.0927(11) Uani 1 2 d S . .
H29A H 0.3705 0.3439 0.0000 0.111 Uiso 1 2 calc SR . .
H29B H 0.2929 0.4428 0.0000 0.111 Uiso 1 2 calc SR . .
C30 C 0.1066(3) 0.3733(2) 0.06247(14) 0.1027(9) Uani 1 1 d . . .
H30A H 0.1088 0.4473 0.0630 0.123 Uiso 1 1 calc R . .
H30B H 0.0656 0.3504 0.1028 0.123 Uiso 1 1 calc R . .
C31 C 0.1614(5) 0.0598(3) 0.0000 0.1259(16) Uani 1 2 d S . .
H31A H 0.1181 0.0377 0.0397 0.151 Uiso 1 1 calc R . .
H31B H 0.1181 0.0377 -0.0397 0.151 Uiso 1 1 calc R . .
O32 O 0.2685(4) 0.0101(2) 0.0000 0.1522(14) Uani 1 2 d S . .
H32 H 0.2886 0.0004 0.0472 0.228 Uiso 0.50 1 d P . .

Extrait du CIF (Positions Atomiques) du 1,3-dimethyladamantane à 120K

loop_

_atom_site_label

_atom_site_type_symbol

_atom_site_fract_x

_atom_site_fract_y

_atom_site_fract_z

_atom_site_U_iso_or_equiv

_atom_site_adp_type

_atom_site_occupancy

C9	C	0.4367(4)	0.8946(4)	0.6886(3)	0.05000	Uiso	1.00
C7	C	0.4997(6)	1.0164(3)	0.6781(3)	0.05000	Uiso	1.00
C5	C	0.6999(6)	1.0378(3)	0.7745(3)	0.05000	Uiso	1.00
C10	C	0.8391(6)	0.9556(4)	0.7527(5)	0.05000	Uiso	1.00
C1	C	0.7828(5)	0.8334(3)	0.7674(4)	0.05000	Uiso	1.00
C8	C	0.5810(6)	0.8140(3)	0.6689(3)	0.05000	Uiso	1.00
C4	C	0.6976(7)	1.0208(3)	0.9058(3)	0.05000	Uiso	1.00
C3	C	0.6408(7)	0.8999(3)	0.9203(2)	0.05000	Uiso	1.00
C2	C	0.4419(6)	0.8765(4)	0.8228(4)	0.05000	Uiso	1.00
C6	C	0.7820(7)	0.8189(3)	0.9003(3)	0.05000	Uiso	1.00
H71	H	0.4012(9)	1.0740(4)	0.6919(5)	0.05000	Uiso	1.00
H72	H	0.4971(9)	1.0324(3)	0.5857(3)	0.05000	Uiso	1.00
H5	H	0.7419(9)	1.1228(3)	0.7657(3)	0.05000	Uiso	1.00
H101	H	0.9794(5)	0.9731(5)	0.8180(6)	0.05000	Uiso	1.00
H102	H	0.8407(9)	0.9676(4)	0.6607(5)	0.05000	Uiso	1.00
H81	H	0.5390(7)	0.7294(3)	0.6762(3)	0.05000	Uiso	1.00
H82	H	0.5790(9)	0.8245(3)	0.5755(3)	0.05000	Uiso	1.00
H42	H	0.6002(9)	1.0777(3)	0.9213(4)	0.05000	Uiso	1.00

H41	H	0.8340(8)	1.0392(4)	0.9747(3)	0.05000	Uiso	1.00
H3	H	0.6442(10)	0.8879(3)	1.0136(3)	0.05000	Uiso	1.00
H21	H	0.3385(7)	0.9302(5)	0.8373(6)	0.05000	Uiso	1.00
H22	H	0.4031(7)	0.7915(4)	0.8338(4)	0.05000	Uiso	1.00
H61	H	0.9213(7)	0.8340(4)	0.9691(5)	0.05000	Uiso	1.00
H62	H	0.7462(8)	0.7338(3)	0.9143(3)	0.05000	Uiso	1.00
C12	C	0.2339(5)	0.8767(5)	0.5936(5)	0.05000	Uiso	1.00
H123	H	0.194(4)	0.937(4)	0.518(4)	0.05000	Uiso	1.00
H121	H	0.136(1)	0.885(6)	0.639(2)	0.05000	Uiso	1.00
H122	H	0.214(3)	0.795(2)	0.552(5)	0.05000	Uiso	1.00
C11	C	0.9229(7)	0.7496(5)	0.7510(7)	0.05000	Uiso	1.00
H113	H	0.912(6)	0.748(4)	0.655(1)	0.05000	Uiso	1.00
H111	H	0.898(6)	0.665(1)	0.777(6)	0.05000	Uiso	1.00
H112	H	1.0660(8)	0.772(3)	0.809(4)	0.05000	Uiso	1.00

Extrait du CIF (Positions Atomiques) du 1,3-dibromoadamantane à 294K

loop_

_atom_site_label

_atom_site_type_symbol

_atom_site_fract_x

_atom_site_fract_y

_atom_site_fract_z

_atom_site_U_iso_or_equiv

_atom_site_adp_type

_atom_site_occupancy

C4	C	0.0191(2)	0.38064(0)	0.2505(3)	0.05000	Uiso	1.00
C5	C	0.1056(2)	0.38061(0)	0.1305(3)	0.05000	Uiso	1.00
C6	C	0.1894(2)	0.38064(0)	0.2585(3)	0.05000	Uiso	1.00
H41	H	-0.0398(2)	0.38276(0)	0.1617(3)	0.05000	Uiso	1.00
H42	H	0.0170(2)	0.47289(0)	0.3356(3)	0.05000	Uiso	1.00
H5	H	0.1066(2)	0.47205(0)	0.0437(3)	0.05000	Uiso	1.00
H61	H	0.2502(2)	0.38276(0)	0.1754(3)	0.05000	Uiso	1.00
H62	H	0.1896(2)	0.47289(0)	0.3438(3)	0.05000	Uiso	1.00
H2	H	0.1005(2)	0.15983(0)	0.5917(3)	0.05000	Uiso	1.00
C3	C	0.0175(2)	0.25000(0)	0.3748(3)	0.05000	Uiso	1.00
C1	C	0.1882(2)	0.25000(0)	0.3829(3)	0.05000	Uiso	1.00
C2	C	0.1015(2)	0.25000(0)	0.5025(3)	0.05000	Uiso	1.00
C7	C	0.1070(2)	0.25000(0)	0.0065(3)	0.05000	Uiso	1.00
H71	H	0.0493(2)	0.25000(0)	-0.0856(3)	0.05000	Uiso	1.00
H72	H	0.1667(2)	0.25000(0)	-0.0800(3)	0.05000	Uiso	1.00
Br2	Br	-0.0896(2)	0.25000(0)	0.5233(3)	0.05000	Uiso	1.00
Br1	Br	0.2919(2)	0.25000(0)	0.5413(3)	0.05000	Uiso	1.00

Extrait du CIF (Positions Atomiques) du 1,3-adamantanediol à 100K

loop_

_atom_site_label

_atom_site_type_symbol

_atom_site_fract_x

_atom_site_fract_y

_atom_site_fract_z

_atom_site_U_iso_or_equiv

_atom_site_adp_type

_atom_site_occupancy

C2	C	0.69215(19)	0.12442(0)	0.13233(0)	0.05000	Uiso	1.00
H22	H	0.64050(19)	0.12651(0)	0.04953(0)	0.05000	Uiso	1.00
H21	H	0.78849(19)	0.21210(0)	0.13068(0)	0.05000	Uiso	1.00
H1	H	0.83540(19)	0.09212(0)	0.00571(0)	0.05000	Uiso	0.50
C1	C	0.70618(19)	0.00000(0)	0.13204(0)	0.05000	Uiso	1.00
O1	O	0.77650(19)	0.00000(0)	0.02523(0)	0.05000	Uiso	1.00
H4	H	0.42283(19)	0.00000(0)	0.16883(0)	0.05000	Uiso	1.00
C5	C	0.78209(19)	0.00000(0)	0.25000(0)	0.05000	Uiso	1.00
C4	C	0.47766(19)	0.00000(0)	0.25000(0)	0.05000	Uiso	1.00
C3	C	0.61597(19)	0.12441(0)	0.25000(0)	0.05000	Uiso	1.00
H5	H	0.87980(19)	0.08575(0)	0.25000(0)	0.05000	Uiso	1.00
H3	H	0.60616(19)	0.21145(0)	0.25000(0)	0.05000	Uiso	1.00

Bibliographie

- AFFOUARD, F, WILLART, J.-F and DESCAMPS, M, 2002. Orientationally disordered crystals : from the onset of slow dynamics to the glass transition. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 307(Supplement C) :9 – 15.
- AKHREM, Irena S., AVETISYAN, Dzhul'etta V. and AFANAS'EVA, Luidmila V., 2012. The first selective one-pot synthesis of 1,3-dicarbonyl adamantanes from adamantane and 1,3-dimethyladamantane. *Tetrahedron Letters*, 53(27) :3493 – 3496.
- ALVAREZ, F., ALEGRA, A. and COLMENERO, J., 1991. Relationship between the time-domain kohlrusch-williams-watts and frequency-domain havriliak-negami relaxation functions. *Phys. Rev. B*, 44 :7306–7312.
- AMOUREUX, J. P., 1980. Structure et mouvement monomoléculaires dans l'adamantane et ses dérivés substitués. *Thèse de doctorat ES Sciences physiques, Université de Lille.*
- AMOUREUX, J. P. and BEE, M., 1980. A cubic harmonic analysis of the plastic crystal structures of adamantane, $C_{10}H_{16}$, and adamantanone, $C_{10}H_{14}O$, at room temperature. *Acta Crystallographica Section B*, 36(11) :2636–2642.
- AMOUREUX, J. P., BEE, M. and DAMIEN, J. C., 1980. Structure of adamantane, $C_{10}H_{16}$, in the disordered phase. *Acta Crystallographica Section B*, 36(11) :2633–2636.
- AMOUREUX, J. P., BEE, M. and SAUVAJOL, J. L., 1982. Structure of 1-fluoroadamantane, $C_{10}H_{15}F$, in its plastic phase. *Acta Crystallographica Section B*, 38(7) :1984–1989.
- AMOUREUX, J. P., DECRESSAIN, R. and CASTELAIN, M., 1987. *In Dynamics of molecular crystals. Studies in physical and theoretical chemistry*, tome 46.
- AMOUREUX, J. P. and FOULON, M., 1987. Comparison between structural analyses of plastic and brittle crystals. *Acta Crystallographica Section B*, 43(5) :470–479.
- AMOUREUX, J.P., CASTELAIN, M., BEE, M., BENADDA, M.D. and MORE, M., 1985. Dielectric properties of 1-fluoroadamantane $C_{10}H_{15}F$. *Molecular Physics*, 55(1) :241–251.

- AMZEL, L.M. and BECKA, L.N., 1969. A model for the evaluation of thermodynamic properties for the solid-solid and melting transitions of molecular crystals. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 30(3) :521 – 538.
- ANDERSSON, S. Peter and ANDERSSON, Ove, 1998. Relaxation studies of poly(propylene glycol) under high pressure. *Macromolecules*, 31(9) :2999–3006.
- ANDRADE, P.da R. and PORTO, S.P.S., 1974. Hard core phonon frequency at transition temperature. *Solid State Communications*, 14(7) :547 – 550.
- ARNTZ, Horst and SCHNEIDER, Gerhard M., 1980. Calorimetric investigations of plastic crystals at low temperatures and high pressures with differential scanning calorimetry. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 69 :139–145.
- AWWADI, Firas F., WILLET, Roger D., PETERSON, Kirk A. and TWAMLEY, Brendan, 2006. The nature of halogen···halogen synthons : Crystallographic and theoretical studies. *Chemistry – A European Journal*, 12(35) :8952–8960.
- BARRIO, M., DE OLIVEIRA, P., CÉOLIN, R., LÓPEZ, D. O. and TAMARIT, J. Ll., 2002. Polymorphism of 2-methyl-2-chloropropane and 2,2-dimethylpropane (neopentane) : Thermodynamic evidence for a high-pressure orientationally disordered rhombohedral phase through topological p–t diagrams. *Chemistry of Materials*, 14(2) :851–857.
- BARRIO, María, LEVIT, Rafael, LLOVERAS, Pol, AZNAR, Araceli, NEGRIER, Philippe, MONDIEIG, Denise and TAMARIT, Josep-Lluís, 2017. Relationship between the two-component system 1-Br-adamantane + 1-Cl-adamantane and the high-pressure properties of the pure components. *Fluid Phase Equilibria*, page In Press.
- BARRIO, Maria, MACCARONI, Elisabetta, RIETVELD, Ivo B., MALPEZZI, Luciana, MASCIOCCHI, Norberto, CÉOLIN, René and TAMARIT, Josep-lluis, 2012. Pressure–temperature state diagram for the phase relationships between benfluorex hydrochloride forms I and II : A case of enantiotropic behavior. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 101(3) :1073–1078.
- BAUER, Michel, 2004. Cristallisation et polymorphisme applications. *Techniques de l'ingénieur États de la matière*.
- BAVIN, M., 1989. Polymorphism in process development. *Chemistry and Industry*, 21 :527–529.
- BAZYLEVA, Ala B., BLOKHIN, Andrey V., KABO, Gennady J., KABO, Andrey G. and SEVRUK, Viktor M., 2006. Thermodynamic properties of 2-adamantanone in the condensed and ideal gaseous states. *Thermochimica Acta*, 451(1–2) :65 – 72.

- BÉE, M. and AMOUREUX, J.P., 1983. Temperature dependence of the molecular reorientation rates in the plastic solid phase of 1-fluoroadamantane. *Molecular Physics*, 50(4) :585–602.
- BEN HASSINE, B., NEGRIER, Ph., ROMANINI, M., BARRIO, M., MACOVEZ, R., KALLEL, A., MONDIEIG, D. and TAMARIT, J. Ll., 2016. Structure and reorientational dynamics of 1-F-adamantane. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18 :10924–10930.
- BEN HASSINE, Bacem, NEGRIER, Philippe, BARRIO, María, MONDIEIG, Denise, MASSIP, Stéphane and TAMARIT, Josep Ll., 2015. Phase Transition in Hydrogen-bonded 1-Adamantane-methanol. *Crystal Growth & Design*, 15(8) :4149–4155.
- BENKHOFF, S., BLOCHOWICZ, T., KUDLIK, A., TSCHIRWITZ, C. and RÖSSLER, E., 2000. Slow dynamics in supercooled liquids and plastically crystalline solids. *Ferroelectrics*, 236(1) :193–207.
- BENKHOFF, S., KUDLIK, A., BLOCHOWICZ, T. and RÖSSLER, E., 1998. Two glass transitions in ethanol : a comparative dielectric relaxation study of the supercooled liquid and the plastic crystal. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 10(37) :8155.
- BÖHMER, R., DIEZEMANN, G., HINZE, G. and RÖSSLER, E., 2001. Dynamics of supercooled liquids and glassy solids. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, 39(3) :191 – 267.
- BOYD, G., KASPER, H. and MCFEE, J., 1971. Linear and nonlinear optical properties of aggas2, cugas2, and cuins2, and theory of the wedge technique for the measurement of nonlinear coefficients. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 7(12) :563–573.
- BOYD., Robert W., 2003. *Nonlinear Optics. 12.*
- BOYD, Robert W., 2008. Chapter 1 - the nonlinear optical susceptibility. Dans Robert W. Boyd, rédacteur, *Nonlinear Optics (Third Edition)*, pages 1 – 67. Academic Press, third edition édition.
- BRAND, R., LUNKENHEIMER, P. and LOIDL, A., 1997. Relaxations and fast dynamics of the plastic crystal cyclo-octanol investigated by broadband dielectric spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 56 :5713–5716.
- BRAND, R., LUNKENHEIMER, P. and LOIDL, A., 2002. Relaxation dynamics in plastic crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 116(23) :10386–10401.
- BRAND, R., LUNKENHEIMER, P., SCHNEIDER, U. and LOIDL, A., 1999. Is there an excess wing in the dielectric loss of plastic crystals? *Phys. Rev. Lett.*, 82 :1951–1954.
- BRIDGMAN, P.W., 1915a. Change of phase under pressure. new melting curves with a general thermodynamic discussion of melting. *Physical Review B.*, 6 :1–33.
- BRIDGMAN, P.W., 1915b. Change of phase under pressure. new melting curves with a general thermodynamic discussion of melting. *Physical Review B.*, 6 :94–112.

- BRUINS, Douglas E. and GARLAND, Carl W., 1975. Piezoelectricity and long-range order in NH_4Cl . *The Journal of Chemical Physics*, 63(10) :4139–4142.
- CAGLIOTI, G., PAOLETTI, A. and RICCI, F.P., 1958. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments*, 3(4) :223 – 228.
- CATHIAUX, DAVID, SOKOLI, FRANJO, DESCAMPS, MARC and PERERA, AURÉLIEN, 1999. A molecular dynamics study of model cyanoadamantane. *Molecular Physics*, 96(7) :1033–1042.
- CHANG, S. S. and WESTRUM, E. F., 1960. *J. Phys. Chem.*, 64 :1547–1551.
- CHANTRAPROMMA, Suchada, FUN, Hoong-Kun and USMAN, Anwar, 2006. Orthorhombic-to-monoclinic temperature-dependent phase transition of hexamethylenetetraminium-3,5-dinitrobenzoate-3,5-dinitrobenzoic acid monohydrate crystal. *Journal of Molecular Structure*, 789(1–3) :30 – 36.
- CHARAPENNIKAU, M.B, BLOKHIN, A.V, KABO, A.G and KABO, G.J, 2003. The heat capacities and parameters of solid phase transitions and fusion for 1- and 2-adamantanols. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 35(1) :145 – 157.
- CHEMLA, D S, 1980. Non-linear optical properties of condensed matter. *Reports on Progress in Physics*, 43(10) :1191.
- CHEN, Shaw H., MASTRANGELO, John C., SHI, Hongqin, BASHIR-HASHEMI, A., LI, Jianchang and GELBER, Nathan, 1995. Novel glass-forming organic materials. 1. adamantane with pendant cholesteryl, disperse red 1, and nematogenic groups. *Macromolecules*, 28(23) :7775–7778.
- CLARK, Timothy, KNOX, Trevor Mc. O., MACKLE, Henry and MCKERVEY, M. Anthony, 1977. Order-disorder transitions in substituted adamantanes. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 73 :1224–1231.
- CLEVERS, Simon, SIMON, Florent, SANSELME, Morgane, DUPRAY, Valerie and COQUEREL, Gerard, 2013. Monotropic transition mechanism of m-hydroxybenzoic acid investigated by temperature-resolved second harmonic generation. *Crystal Growth & Design*, 13(8) :3697–3704.
- COLE, Kenneth S. and COLE, Robert H., 1941. Dispersion and absorption in dielectrics i. alternating current characteristics. *The Journal of Chemical Physics*, 9(4) :341–351.
- DECRESSAIN, R., CARPENTIER, L., COCHIN, E. and DESCAMPS, M., 2005. Nuclear magnetic resonance and dielectric investigations of molecular motions in a glassy crystal : The mixed compound $(\text{CN-adm})_{0.75}(\text{Cl-adm})_{0.25}$. *The Journal of Chemical Physics*, 122(3) :034507.
- DESCAMPS, M., 1982. Intermolecular correlations and neutron scattering in plastic adamantane derivatives : mean-field treatment of the hard-core repulsions. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 15(36) :7265.

- FARRUGIA, Louis J., 1999. WinGX suite for small-molecule single-crystal crystallography. *Journal of Applied Crystallography*, 32(4) :837–838.
- FOULON, M, AMOUREUX, J P, SAUVAJOL, J L, LEFEBVRE, J and DESCAMPS, M, 1983. Evidence of a 'glassy crystal' phase obtained by the quenching of the plastic phase of the cyanoadamantane. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 16(10) :L265.
- FOULON, M., BELGRAND, T., GORS, C. and MORE, M., 1989. Structural phase transition in 1-chloroadamantane (C₁₀H₁₅Cl). *Acta Crystallographica Section B*, 45(4) :404–411.
- FOULON, M. and GORS, C., 1988. Structure and steric hindrance analyses to determine the dynamical disorder in 1-iodoadamantane (C₁₀H₁₅I). *Acta Crystallographica Section B*, 44(2) :156–163.
- FUN, H.-K., USMAN, A., CHANTRAPROMMA, S., OSMAN, J., ONG, L.-H., TILLEY, D.R. and ISHIBASHI, Y., 2003. Phase transitions in hydrogen-bonded phenol–amine adducts : analysis by ferroelastic theory. *Solid State Communications*, 127(9–10) :677 – 682.
- GARCIA, J C, ASSALI, L V C, MACHADO, W V M and JUSTO, J F, 2010. Crystal engineering using functionalized adamantane. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22(31) :315303.
- GAUSSIAN-98, 1998. program.
URL <http://www.gaussian.com/>
- GIACOMELLO, G. and ILLUMINATI, C., 1945. *Gazz. chim. Ital*, 75 :246–250.
- GIRON, D., 2001. Investigations of polymorphism and pseudo-polymorphism in pharmaceuticals by combined thermoanalytical techniques. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 64(1) :37–60.
- GUINET, Y., SAUVAJOL, J.L. and MULLER, M., 1988. Raman studies of orientational disorder in crystals. *Molecular Physics*, 65(3) :723–738.
- HAJLAOUI, Sondes, CHAABANE, Iskandar, OUESLATI, Abderrazak, GUIDARA, Kamel and BULOUE, Alain, 2015. Raman scattering investigation of the high temperature phase transition in [N(C₃ H₇)₄]₂SnCl₆. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 136(Part B) :547 – 552.
- HARA, Kimihiko, KATOU, Yoshikazu, OSUGI, Jiro, TANIGUCHI, Yoshihiro and SUZUKI, Keizo, 1980. Pressure-induced phase transition in 2-methyladamantane and 2-bromadamantane. *Chemistry Letters*, 9(7) :803–806.
- HARVEY, Pierre D., BUTLER, Ian S. and GILSON, Denis F. R., 1986. Raman study of the effect of high pressure on the order-disorder phase transition in 2-adamantanone. *The Journal of Physical Chemistry*, 90(19) :4546–4549.

- HAVRILIAK, S. and NEGAMI, S., 1966. A complex plane analysis of alpha-dispersions in some polymer systems. *Journal of Polymer Science Part C : Polymer Symposia*, 14(1) :99–117.
- HELLER, A., 2008. Molecular building blocks made of diamonds. *Lawrence Livermore National Laboratory*, pages 14–16.
- HOW, Pye Ton, LEE, Beck Sim, FUN, Hoong-Kun, RAZAK, Ibrahim Abdul and CHANTRAPROMMA, Suchada, 2005. Microscopic theory of phase transitions in hydrogen-bonded phenol-amine adducts. *Phys. Rev. B*, 71 :174109.
- HUANG, Yining, GILSON, Denis F. R. and BUTLER, Ian S., 1991. Spectroscopic studies of the order-disorder phase transition in 1,3-dimethyladamantane. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 87 :3835–3840.
- JEBARI, F., BECKER, P. and CARABATOS-NÉDELEC, C., 1994. Order-disorder phase transition in diethylenetriammonium chlorocadmate single crystals determined by raman spectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 25(4) :261–265.
- JENAU, M., REUTER, J., TAMARIT, J. LI. and WURFLINGER, A., 1996. Crystal and pvt data and thermodynamics of the phase transitions of 2-methyl-2-nitropropane. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92 :1899–1904.
- JIMÉNEZ-RUIZ, M., CRIADO, A., BERMEJO, F. J., CUELLO, G. J., TROUW, F. R., FERNÁNDEZ-PEREA, R., LÖWEN, H., CABRILLO, C. and FISCHER, H. E., 1999. Purely dynamical signature of the orientational glass transition. *Phys. Rev. Lett.*, 83 :2757–2760.
- JMOL, 2012. program.
URL <http://svn.code.sf.net/p/jmol/code/trunk/Jmol/>
- JOHARI, Gyan P. and GOLDSTEIN, Martin, 1970. Viscous liquids and the glass transition. ii. secondary relaxations in glasses of rigid molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 53(6) :2372–2388.
- KAWAI, Nancy T., GILSON, Denis F. R. and BUTLER, Ian S., 1991. Phase transitions in adamantane derivatives : 1-fluoroadamantane. *Canadian Journal of Chemistry*, 69(11) :1758–1765.
- KREMER, Friedrich and SCHÖNHALS, Andreas, 2003. *Broadband Dielectric Spectroscopy*.
- KUCHTA, Bogdan, DESCAMPS, Marc and AFFOUARD, Frédéric, 1998. A monte carlo study of metastable structures of the cyanoadamantane crystal. *The Journal of Chemical Physics*, 109(16) :6753–6763.
- KUOK, M.H., NG, S.C., IWATA, M. and ISHIBASHI, Y., 1993. A raman study of the phase transition in $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{Cl}_{11}$. *Solid State Communications*, 86(3) :151 – 154.
- LANDAU, L.D. and LIFSHITZ, E.M., 1980. Dans L.D. LANDAU, and E.M. LIFSHITZ, rédacteurs, *Course of Theoretical Physics (Third Edition)*. Pergamon, third edition édition.

- LEGON, A.C., TIZARD, J. and KISIEL, Z., 2002. Bridgehead distortion at the c1 position of 1-fluoroadamantane revealed by rotational spectroscopy and ab initio calculations. *Journal of Molecular Structure*, 612(2) :83 – 91.
- LESLIE-PELECKY, Diandra L. and BIRGE, Norman O., 1994. Universal scaling of the relaxation near a model glass transition. *Phys. Rev. Lett.*, 72 :1232–1235.
- LUNKENHEIMER, P., PARDO, L. C., KÖHLER, M. and LOIDL, A., 2008. Broadband dielectric spectroscopy on benzophenone : α relaxation, β relaxation, and mode coupling theory. *Phys. Rev. E*, 77 :031506.
- MARDER, SETH R., SOHN, JOHN E. and STUCKY, GALEN D., 1991. *Preface, Materials for Nonlinear Optics : Chemical Perspectives ; American Chemical Society.*
- MITSCHERLICH, E., 1821. *Annales de chimie et physique* 2. 19.
- NEGRIER, P., BARRIO, M., ROMANINI, M., TAMARIT, J. LI., MONDIEIG, D., KRIVCHIKOV, A. I., KEPINSKI, L., JEZOWSKI, A. and SZEWCZYK, D., 2014a. Polymorphism of 2-adamantanone. *Crystal Growth & Design*, 14(5) :2626–2632.
- NEGRIER, P., PARDO, L. C., SALUD, J., TAMARIT, J. LI., BARRIO, M., LÓPEZ, D. O., WÜRFLINGER, A. and MONDIEIG, D., 2002. Polymorphism of 2,2-dichloropropane : crystallographic characterization of the ordered and disordered phases. *Chemistry of Materials*, 14(5) :1921–1929.
- NEGRIER, Philippe, BARRIO, María, TAMARIT, Josep Ll. and MONDIEIG, Denise, 2014b. Polymorphism in 2-X-Adamantane Derivatives (X = Cl, Br). *The Journal of Physical Chemistry B*, 118(32) :9595–9603.
- NEGRIER, Philippe, BARRIO, María, TAMARIT, Josep Ll., VEGLIO, Nestor and MONDIEIG, Denise, 2010. Structure of phase iii and polymorphism of (CH₃)₃CBr. *Crystal Growth & Design*, 10(6) :2793–2800.
- NEUMANN, Marcus A., 2003. *X-Cell* : a novel indexing algorithm for routine tasks and difficult cases. *Journal of Applied Crystallography*, 36(2) :356–365.
- NGAI, K. L., 2011. *Relaxation and Diffusion in Complex systems*. Springer Science Business Media, New York.
- NYE, J. F., 1985. *Physical Properties of Crystals : Their Representation by Tensors and Matrices ; Clarendon Press.*
- PAROLI, Ralph M., KAWAI, Nancy T., BUTLER, Ian S. and GILSON, Denis F. R., 1988. Phase transitions in adamantane derivatives : 2-chloroadamantane. *Canadian Journal of Chemistry*, 66(8) :1973–1978.
- PARSONAGE, N. G. and STAVELEY, L. A. K., 1978. *Disorder in crystals / by N. G. Parsonage and L. A. K. Staveley*. Clarendon Press ; Oxford University Press Oxford : New York.

- PAWLEY, G. S., 1981. Unit-cell refinement from powder diffraction scans. *Journal of Applied Crystallography*, 14(6) :357–361.
- PELISSETTO, Andrea and VICARI, Ettore, 2002. Critical phenomena and renormalization-group theory. *Physics Reports*, 368(6) :549 – 727.
- PREVOSTO, D., CAPACCIOLI, S., LUCCHESI, M., ROLLA, P. A. and NGAI, K. L., 2004. Dynamics of supercooled and glassy dipropylenglycol dibenzoate as functions of temperature and aging : Interpretation within the coupling model framework. *The Journal of Chemical Physics*, 120(10) :4808–4815.
- RAMOS, M. A., VIEIRA, S., BERMEJO, F. J., DAWIDOWSKI, J., FISCHER, H. E., SCHOBER, H., GONZÁLEZ, M. A., LOONG, C. K. and PRICE, D. L., 1997. Quantitative assessment of the effects of orientational and positional disorder on glassy dynamics. *Phys. Rev. Lett.*, 78 :82–85.
- RAO, C. N. R. and Rao, K. J., 1978. *Phase Transitions in Solids : An Approach to the Study of the Chemistry and Physics of Solids*.
- REUTER, Jorg, BUSING, Dirk, TAMARIT, Josep Ll. and WURFLINGER, Albert, 1997. High-pressure differential thermal analysis study of the phase behaviour in someter-butyl compounds : pivalic acid, 2-methylpropane-2-thiol and tert-butylamine. *J. Mater. Chem.*, 7 :41–46.
- RIETVELD, H. M., 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2(2) :65–71.
- RIGAKU, 2013. Rigaku. crystalclear-sm expert 2.1. software.
- ROMANINI, M., NEGRIER, Ph., TAMARIT, J. Ll., CAPACCIOLI, S., BARRIO, M., PARDO, L. C. and MONDIEIG, D., 2012. Emergence of glassy-like dynamics in an orientationally ordered phase. *Phys. Rev. B*, 85 :134201.
- ROSLI, Mohd Mustaqim, LEE, Beck Sim and FUN, Hoong Kun, 2009. Mean field statistical mechanics of model hamiltonian for hydrogen bonded phase transitions. *physica status solidi (b)*, 246(2) :376–382.
- SALAH, M Ben, BECKER, P and CARABATOS-NÉDELEC, C, 2003. Raman studies of order–disorder phase transition in sodium p-nitrophenolate dihydrate (NPNa) $[\text{Na}(\text{C}_6\text{H}_4\text{ONO}_2)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ single crystal. *Vibrational Spectroscopy*, 31(2) :187 – 193.
- SALUD, J., BARRIO, M., LÓPEZ, D. O., TAMARIT, J. Ll. and ALCOBÉ, X., 1998. Anisotropy of Intermolecular Interactions from the Study of the Thermal-Expansion Tensor. *Journal of Applied Crystallography*, 31(5) :748–757.
- SCHNEIDER, A., WARREN, R. W. and JANOSKI, E. J., 1964. Formation of perhydrophenalenes and polyalkyladamantanes by isomerization of tricyclic perhydroaromatics. *Journal of the American Chemical Society*, 86(23) :5365–5367.

- SHELDRICK, George M., 2008. A short history of *SHELX*. *Acta Crystallographica Section A*, 64(1) :112–122.
- SHERWOOD, J. N., 1979. The plastically crystalline state. wiley, new york.
- STEINBRENER, S and JAHN, I R, 1978. The order-disorder phase transition in NH_4Cl : a new investigation by means of optical second harmonic generation at atmospheric pressure. *Journal of Physics C : Solid State Physics*, 11(7) :1337.
- STILLINGER, Frank H., 1995. A topographic view of supercooled liquids and glass formation. 267(5206) :1935–1939.
- STUDIO, Materials, 2002. Ms modeling version 5.5. http://www.accelrys.com/mstudio/ms_modeling.
- TAMARIT, J LI, BARRIO, M, PARDO, L C, NEGRIER, P and MONDIEIG, D, 2008. High-pressure properties inferred from normal-pressure properties. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20(24) :244110.
- TAMARIT, J. LI., LÓPEZ, D. O., ALCOBÉ, X., BARRIO, M., SALUD, J. and PARDO, L. C., 2000. Thermal and structural characterization of $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$. *Chemistry of Materials*, 12(2) :555–563.
- TAMARIT, J.LI., RIETVELD, I.B., BARRIO, M. and CÉOLIN, R., 2014. The relationship between orientational disorder and pressure : The case study of succinonitrile. *Journal of Molecular Structure*, 1078(Supplement C) :3 – 9.
- TARASIEWICZ, J, JAKUBAS, R and BARAN, J, 2002. Raman studies of the anionic sublattice vibrations in $(\text{C}_5\text{H}_5\text{NH})_6\text{Bi}_4\text{Cl}_{18}$. *Journal of Molecular Structure*, 614(1) :333 – 338.
- TECHNOLOGIES, Novocontrol, 2003. Novocontrol. <http://www.novocontrol.de/>.
- TIMMERMANS, J., 1961. Plastic crystals : A historical review. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 18(1) :1 – 8.
- TIMMERMANS, J., 1938. Un nouvel état mésomorphe les cristaux organiques plastiques. *J. Chim. Phys.*, 35 :331–344.
- TORAYA, Hideo and MARUMO, Fumiuyuki, 1981. Preferred orientation correction in powder pattern-fitting. *Mineralogical Journal*, 10(5) :211–221.
- VARUSHCHENKO, R.M., DRUZHININA, A.I., SENYAVIN, V.M. and SARKISOVA, V.S., 2005. The low-temperature heat capacities, phase transitions and thermodynamic properties of 1,3-dimethyladamantane and 1-ethyladamantane. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 37(2) :141 – 151.

- VARUSHCHENKO, R.M., PASHCHENKO, L.L., DRUZHININA, A.I., ABRAMENKOV, A.V. and PIMERSIN, A.A., 2001. Thermodynamics of vaporization of some alkyladamantanes. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 33(7) :733 – 744.
- VENKATARAMANAN, V., SRINIVASAN, M. R. and BHAT, H. L., 1994. Vibrational spectroscopic study of zinc tris(thiourea) sulphate, a new organometallic non-linear optical crystal. *Journal of Raman Spectroscopy*, 25(10) :805–811.
- VON R. SCHLEYER, Paul and NICHOLAS, Robert D., 1961. The reactivity of bridgehead compounds of adamantane^{1,2}. *Journal of the American Chemical Society*, 83(12) :2700–2707.
- WINSOR, P. A., 1974. in *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, tome 1.
- YE, Heng-Yun, GE, Jia-Zhen, CHEN, Fang and XIONG, Ren-Gen, 2010. Reversible phase transition of the 1 : 1 co-crystal of 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]octane (DABCO) and hydroquinone,. *CrystEngComm*, 12 :1705–1708.
- YUAN, Lina, CLEVERS, Simon, BUREL, Antoine, NEGRIER, Philippe, BARRIO, Maria del, BEN HASSINE, Bacem, MONDIEIG, Denise, DUPRAY, Valérie, TAMARIT, Josep Ll. and COQUEREL, Gérard, 2017. New intermediate polymorph of 1-fluoro-adamantane and its second-order-like transition toward the low temperature phase. *Crystal Growth & Design*, 17(6) :3395–3401.
- ZHANG, Jian, CHEN, Shumei, NIETO, Ruben A., WU, Tao, FENG, Pingyun and BU, Xianhui, 2010. A tale of three carboxylates : Cooperative asymmetric crystallization of a three-dimensional microporous framework from achiral precursors. *Angewandte Chemie International Edition*, 49(7) :1267–1270.
- ZURIAGA, M., PARDO, L. C., LUNKENHEIMER, P., TAMARIT, J. Ll., VEGLIO, N., BARRIO, M., BERMEJO, F. J. and LOIDL, A., 2009. New microscopic mechanism for secondary relaxation in glasses. *Phys. Rev. Lett.*, 103 :075701.
- ZURIAGA, M. J., PEREZ, S. C., PARDO, L. C. and TAMARIT, J. Ll., 2012. Dynamic heterogeneity in the glass-like monoclinic phases of $CBr_n Cl_{4-n}$, $n = 0,1,2$. *The Journal of Chemical Physics*, 137(5) :054506.

Titre: Polymorphisme, Dynamique et Transitions de phases dans les Dérivés de l'Adamantane.

Résumé: Ce travail concerne l'étude du polymorphisme, de la dynamique et des transitions de phases de cinq dérivés de l'adamantane : 1-fluoroadamantane, 1-adamantaneméthanol, 1,3-diméthyladamantane, 1,3-dibromoadamantane et 1,3-adamantanediol.

Les diagrammes pression -température ont été établis pour la majorité de ces dérivés. Ces matériaux peuvent présenter une, voire plusieurs, transitions de phases. Le 1-fluoroadamantane, le 1,3-diméthyladamantane et le 1,3-adamantanediol possèdent une phase plastique avant fusion.

Les structures de toutes les phases non plastiques ont été résolues principalement à partir de diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre. Celles du 1,3-dibromoadamantane, et du 1,3-diméthyladamantane sont ordonnées. L'existence d'un désordre statistique concernant l'occupation du site d'un atome a été montrée pour les autres phases. L'atome de fluor du 1-fluoroadamantane peut occuper 4 (phases III et II) ou 8 sites (phase I). Dans le cas de la phase I du 1-adamantaneméthanol et de la phase II du 1,3-adamantanediol, la symétrie du réseau implique que l'atome d'hydrogène lié à l'oxygène se partage sur deux sites.

Deux mécanismes de transition ordre-désordre par une relation de groupe à sous-groupe ont été montrés pour le cas du 1-fluoroadamantane et du 1-adamantaneméthanol en utilisant des techniques expérimentales complémentaires (DSC, DRX, RAMAN, GSH...). Le paramètre d'ordre de la transition résulte de la variation continue en fonction de la température de l'inclinaison du dipôle C-F pour le premier et, de la diminution de l'angle β de la phase monoclinique jusqu'à 90° , pour le second.

La dynamique moléculaire dans le cas du 1-fluoroadamantane a été étudiée par spectroscopie diélectrique. L'existence d'une double relaxation associée à deux mouvements de réorientations compatibles avec le réseau et la symétrie a été révélée.

Mots clés: Adamantane, polymorphisme, structure cristalline, dynamique, relaxation, paramètre d'ordre, désordre statistique, transition de phase, liaisons hydrogène, phase plastique, diagramme de phase.

Title: Polymorphism, Dynamics, and Phase Transitions in Adamantane Derivatives.

Abstract: This work deals with the study of the polymorphism, dynamics and phases transitions of five adamantane derivatives : 1-fluoroadamantane, 1-adamantanemethanol, 1,3-dimethyladamantane, 1,3-dibromoadamantane and 1,3-adamantanediol.

Pressure-Temperature phase diagrams have been established for the majority of these derivatives. These materials may have one or more phase transitions. Plastic phases are observed before melting for 1-fluoroadamantane, 1,3-dimethyladamantane and 1,3-adamantanediol.

The structures of all the non plastic phases have been solved, mainly from powder X-ray diffraction patterns. It is shown that 1,3-dibromoadamantane and 1,3-dimethyladamantane structures are ordered. Statistical disorder concerning the occupation of the site of one atom has been revealed in the other structures. The fluorine atom in 1-fluoroadamantane has four (phase III and II) or eight (phase I) possible equivalent sites. Due to the crystal symmetry of 1-adamantanemethanol (phase I) and 1,3-adamantanediol (phase II), the hydrogen atom related to the oxygen atom is spitted on two sites.

Two mechanisms of continuous order-disorder transitions through a group-subgroup relationship have been shown for the case of 1-fluoroadamantane and 1-adamantanemethanol using complementary experimental techniques (DSC, XRD, RAMAN, SHG ...). The order parameter of the transition results, by a continuous variation of the orientation of the C-F dipole for the first and, for the second, the continuous variation of the β monoclinic angle down to 90° .

Molecular dynamics in the case of 1-fluoroadamantane has been studied using dielectric spectroscopy. We have highlighted the existence of a double relaxation associated with two movements of reorientations compatible with the network and the symmetry.

Keywords: Adamantane, polymorphism, crystalline structure, dynamics, relaxation, order parameter, statistical disorder, phase transition, hydrogen bonding, plastic phase, phase diagrams.

Université de Bordeaux, LOMA, UMR 5798, F-33400 Talence, France, CNRS, LOMA, UMR 5798, F-33400 Talence, France.

Laboratoire des Matériaux Céramiques Composites et Polymères, LaMaCoP, Département Physique, Faculté des sciences de Sfax, 3000 Sfax, Tunisie.

