Le solvate $C_{60}2S_8$: mystères et certitudes

H. Szwarc, A.-S. Grell¹, F. Masin¹, J.Li. Tamarit², J.C. van Miltenburg³,
H. Allouchi⁴, V. Agafonov⁴, J. Rodriguez-Carvajal⁵ et R. Céolin⁶

Laboratoire de Chimie Physique, UMR 8000 du CNRS, bâtiment 490, Université Paris-Sud,
91405 Orsay, France

¹ Université Libre de Bruxelles, CP. 232, boulevard du Triomphe, 1050 Bruxelles, Belgium

² Departament de Física i Enginyeria Nuclear, ETSEIB, Grup d'Aliatges Moleculars,
Universitat Politècnica de Catalunya, Diagonal 647, 08028 Barcelona, Catalonia, Spain

³ Chemical Thermodynamics Group, State University Utrecht, Padualaan 8, 3584 Utrecht,
The Netherlands

⁴ Laboratoire de Chimie Physique, Faculté de Pharmacie, 31 avenue Monge, 37200 Tours,
France

⁵ Laboratoire Léon Brillouin, CEN-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette cedex, France

⁶ Laboratoire de Chimie Physique, Faculté de Pharmacie, 4 avenue de l'Observatoire,
75270 Paris cedex 06, France

Abstract : In the $C_{60}2S_8$ solvate, thermodynamic data seem to indicate that the excess interactions between the S_8 cycles and the C_{60} molecules, with respect to interactions in pure sulfur, are negligible which contradicts structural data and milling experiments. Furthermore, calorimetric measurements fail to detect any phase or glass transitions which are to be expected according to NMR and neutron spectroscopies.

1. INTRODUCTION

Peu après que le fullerène C_{60} fût synthétisé en quantité pondérale [1], des expériences de RMN montraient que les molécules de C_{60} exécutent des mouvements de réorientation quasi-isotropes très rapides dans la phase cristalline cubique à faces centrées (cfc) stable à température ordinaire [2,3], mouvements si rapides que le temps de corrélation correspondant, soit ~ 9 ps, n'est que trois fois plus long que le temps calculé de rotation libre de la molécule ; il est même plus court que la valeur mesurée pour C_{60} en solution, soit 15,5 ps [3]. Même dans la phase cubique simple (cs) existant au-dessous de la transition à ~ 260 K [4,5], les réorientations moléculaires persistent. Elles s'atténuent lors du refroidissement et leur temps de corrélation passe par la valeur 10^3 s à une transition vitreuse située vers 90 K [6], indice de l'existence d'un désordre dans les positions réciproques des molécules. Ainsi donc, les mouvements moléculaires puis le désordre ont empêché la détermination structurale des longueurs des liaisons C...C dans les phases solides de C_{60} . Seule une expérience de RMN en a permis une détermination approximative, soit 1,40 et 1,45 Å pour les longueurs respectives des liaisons doubles et simples [7].

Toutefois, dès 1992, des mesures de radiocristallographie conduisaient à la conclusion que, dans le solvate $C_{60}2S_8$, un complexe de van der Waals essentiellement neutre au sens de la résonance paramagnétique électronique (RPE) [8], les molécules de C_{60} sont fortement liées aux cycles S_8 . Cette conclusion résultait du fait que la structure cristalline (monoclinique) de ce composé avait pu être résolue en affinant indépendamment les coordonnées de chacun des 60 atomes du fullerène [9,10].

Le but du présent travail est d'examiner les propriétés, parfois apparemment paradoxales, de ce solvate telles qu'elles apparaissent à travers des études de thermodynamique, de radiocristallographie, de RMN et de spectroscopie neutronique.

2. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE

2.1 Préparation des échantillons

Dans tout ce qui suit, les échantillons de solvate $C_{60}2S_8$ ont été préparés en introduisant dans un rapport molaire 1 : 2 du C_{60} (TermUSA, pureté 99,6 %) et des cristaux de soufre alpha dans des tubes de silice ultérieurement scellés sous vide. Ces échantillons, d'abord chauffés à 673 K, ont été refroidis lentement à 473 K, recuits pendant des semaines à cette température, puis refroidis en quelques jours à 298 K. La structure des échantillons obtenus a été systématiquement contrôlée par radiocristallographie.

2.2 Données thermodynamiques

Dans un premier temps, l'étude du diagramme de phases du système C_{60} -soufre a montré que $C_{60}S_8$ est le seul composé moléculaire du système et qu'il se forme avec un volume d'excès négatif de -42 ou $-63 \text{ \AA}^3$ par unité formulaire [11], selon le volume élémentaire que l'on considère pour le soufre. Un tel volume d'excès négatif semblait confirmer les interactions fortes entre les C_{60} et les cycles S_8 telles qu'elles apparaissaient à travers des distances intermoléculaires $C...S$ raccourcies ($3,41 - 3,52 \text{ \AA}$) [9,10]. Autre indice d'interactions fortes, les cycles S_8 sont stables jusqu'à 543 K , c'est à dire 100 K plus haut que la température à laquelle ils se transforment en chaînes S_n dans le soufre liquide pur. Toutefois, l'enthalpie de désulfuration du solvate à 543 K ($+ 363 \text{ J}$ par gramme de soufre) est pratiquement égale à l'enthalpie de sublimation du soufre pur ($+ 380 \text{ J.g}^{-1}$), comme si l'excès d'interactions entre les cycles S_8 et les molécules de C_{60} , par rapport aux interactions dans le soufre pur, étaient négligeables.

2.3 Spectroscopie RMN

Pour concilier ces résultats contradictoires, nous avons émis l'hypothèse qu'au cours du réchauffement, la dilatation thermique était suffisamment importante pour libérer les cycles S_8 et les C_{60} de leurs interactions réciproques. Il s'ensuivait que les molécules de C_{60} , avec leur volume de van der Waals pratiquement sphérique, devaient acquérir une liberté de réorientations au cours de l'élévation de température, réorientations que des mesures de RMN du ^{13}C pourraient mettre en évidence vers $500\text{-}540 \text{ K}$.

La structure du solvate, telle que la décrivait Buravov et coll. [10], suggérait un mouvement uniaxial de réorientation des unités C_{60} . Mais de façon tout à fait inattendue, le spectre RMN du solide à température ambiante révélait une unique raie étroite qui indiquait que tous les carbones des C_{60} étaient magnétiquement équivalents, comme dans le cristal cfc de C_{60} pur [12]. Ainsi, contrairement aux conclusions tirées des expériences de radiocristallographie et de RPE, les C_{60} ne sont pas immobiles, mais ils subissent des mouvements de réorientation rapides. De plus, autre surprise, leur mouvement est plus isotrope qu'un mouvement uniaxial avec des sauts de $2\pi/3$.

Il faut insister sur le fait que les molécules de C_{60} doivent effectuer des sauts entre des orientations symétriquement équivalentes dans le réseau du solvate (comme dans la phase cs de C_{60} pur) pour apparaître immobiles du point de vue des rayons X. Or les axes de symétries -3 , -2 , -5 de la molécule de C_{60} sont pratiquement parallèles aux directions respectives $uvw = 001$, 100 et 010 , et 101 . Donc, n'importe lequel ou n'importe quelle combinaison de ces 4 axes peut être axe de réorientation dans le cristal de solvate entre des positions presque équivalentes du point de vue de la symétrie. Cette description rend compte du flou dans les positions des atomes de carbone, noté par Adelmann et Roth [9], et qu'ils avaient attribué à "un mouvement de libration de la molécule rigide" ou à une "déviations locale statique de l'orientation moyenne de la molécule". Elle est aussi en accord avec l'existence d'au moins 2 énergies d'activation qui régissent la variation des temps de corrélation des sauts moléculaires en fonction de la température [12].

2.4 Dilatabilité et broyage mécanique

Quoi qu'il en soit, la détermination du tenseur de dilatabilité thermique [13] suggère que les interactions intermoléculaires dans le plan $a-b$ qui correspondent à la dilatation la plus faible, c'est à dire aux interactions les plus élevées, sont dues aux interactions hétéro-moléculaires C_{60} - S_8 . Là encore, il y a contradiction avec les interactions faibles que semble annoncer la valeur de l'enthalpie de désulfuration si proche de l'enthalpie de sublimation du soufre pur. Cette contradiction est renforcée par le fait que le broyage mécanique, qui habituellement déstructure les solvates de C_{60} , conduit à un système amorphe dans lequel la structure locale du solvate semble conservée d'après les résultats radiocristallographiques [13]. Un simple réchauffement vers 380 K produit une transformation exothermique qui régénère le solvate originel.

2.5 Diffraction neutronique et calorimétrie adiabatique

Par ailleurs, en règle générale, lorsqu'un solide moléculaire est le siège de mouvements moléculaires de grande amplitude, une transition vers une phase cristalline où ces mouvements n'existent plus se produit. Dans ce solvate, qui, du point de vue de la dynamique, se comporte comme un solide plastique, on pouvait donc s'attendre à rencontrer une telle transition, laquelle devrait se situer au-dessous de 90 K qui était la

température la plus basse des expériences réalisées jusqu'alors et au cours desquelles nulle transition n'avait été observée.

C'est pourquoi nous avons entrepris une série d'expériences de diffraction neutronique ($\lambda = 2,343 \text{ \AA}$) de 300 à 4 K sur un échantillon de 5,0 g préparé comme décrit plus haut. On constate que le spectre de diffraction du solvate reste le même dans tout ce domaine de température, aux modifications normales liées à la dilatation et à la température près. Ainsi, il n'existe aucune transition cristal-cristal jusqu'à 4 K. La figure 1 montre l'accord et la continuité dans les paramètres du réseau monoclinique du solvate entre les résultats des mesures radiocristallographiques [13] et ceux des mesures neutroniques. Il est à noter que le spectre de diffraction révèle la présence d'environ 7 % de C_{60} résiduel dans l'échantillon de solvate. Toutefois, après déduction du spectre correspondant, il subsiste un fond continu sous le spectre de diffraction du solvate, lequel pourrait être l'indice d'un certain désordre dont l'origine est pour le moment non élucidée.

Figure 1. Paramètres du réseau du cristal monoclinique du solvate $C_{60}.2S_8$ en fonction de la température. Les cercles de diamètre plus important correspondent aux mesures neutroniques.

Ce désordre évoque la possibilité pour le solvate, comme pour C_{60} pur, de l'existence de transitions vitreuses à basse température, d'autant plus que les distances entre les molécules de C_{60} dans le solvate sont équivalentes à celles que l'on observe dans le cristal de C_{60} pur. La RMN [12] montre que les temps de corrélation de réorientation moléculaire dans le solvate passent par 10^3 s vers 55 ou 75 K, selon le mouvement considéré, températures où l'on devrait éventuellement observer un T_g . Or, nos mesures de calorimétrie adiabatique sur un échantillon de 0,5 g de solvate (Fig. 2) ne révèlent aucune transition vitreuse. Par comparaison avec la courbe de chaleur spécifique de C_{60} pur [14], la transition résiduelle à 260 K montre qu'il reste environ 7 % de C_{60} dans le solvate comme pour l'échantillon étudié par diffraction neutronique. Il s'ensuit que, contrairement à ce qui se passe dans la phase cubique simple de C_{60} , il n'existe qu'une configuration pour les molécules de C_{60} au contact dans le solvate. En effet, si plusieurs configurations existaient, elles entraîneraient une discernabilité entre les différentes positions

moléculaires, d'où l'existence d'un désordre potentiel qui rendrait possible la mise hors d'équilibre du système [15] : une transition vitreuse en résulterait.

Figure 2. Chaleur spécifique d'un échantillon du solvate $\text{C}_{60} \cdot 2\text{S}_8$. L'enthalpie mesurée à la transition à 260 K révèle la présence de 7 % de C_{60} résiduel.

Conclusions

En résumé, suivant les propriétés que l'on considère, les interactions entre les cycles S_8 et les molécules de C_{60} dans le solvate apparaissent comme fortes ou faibles. Comme pour beaucoup d'autres solvates de C_{60} , l'enthalpie de désolvatation est pratiquement égale à l'enthalpie de sublimation du solvant (voir par exemple la table 3 de la référence 16) ce qui semble impliquer que les interactions ci-dessus sont faibles. Mais l'existence d'un volume d'excès négatif à la solvatation, de distances intermoléculaires courtes dans la structure cristalline et la résistance de la structure locale à un broyage mécanique conduisent à la conclusion inverse.

Ce comportement paradoxal s'étend à l'aspect dynamique. L'analogie du solvate $\text{C}_{60} \cdot 2\text{S}_8$ avec un cristal plastique suggère l'existence d'une transition entre la phase solide, siège de mouvements moléculaires de grande amplitude, et une phase basse température où de tels mouvements n'existeraient plus. Mais ni les mesures de calorimétrie adiabatique, ni les expériences de diffraction neutronique ne révèlent une telle transition au-dessus de 4,2 K. De même, l'existence d'un fond continu dans le spectre neutronique et celle de plusieurs axes de réorientation moléculaire suggèrent un désordre que, de façon surprenante, aucune transition vitreuse ne vient sanctionner. On peut en déduire qu'il n'existe qu'une seule configuration pour les molécules de C_{60} en contact dans le solvate, mais, là encore, cette conclusion semble en contradiction avec l'existence que nous venons d'évoquer de plusieurs axes de réorientation moléculaire.

Références

- [1] Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K. et Huffman D.R., *Nature* **347** (1990) 354-358.
- [2] Tycko R., Dabbagh G., Flemming R.M., Haddon R.C., Makhida A.V. et Zahurak S.M., *Phys. Rev. Lett.* **67** (1991) 1886-1889.
- [3] Johnson R.D., Yannoni C.S., Dorn H.C., Salem J.R. et Bethune D.S., *Science* **255** (1992) 1235-1238.

- [4] Dworkin A., Szwarc H., Leach S., Hare J.P., Dennis T.J., Kroto H.W., Taylor R. et Walton D.R.M., *C.R. Séances Acad. Sci., Sér. 2* **312** (1991) 979-982.
- [5] P.A. Heiney, J.E. Fischer, A.R. McGhie, W.J. Ronamow, A.M. Denenstein, J.P. McCauley, Jr., A.B. Smith III et D.E. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 2911-2914.
- [6] David W.I.F., Ibberson R.M., Dennis T.J.S., Hare J.P. et Prassides K., *Europhys. Lett.* **18** (1992) 219-225.
- [7] Yannoni C.S., Bernier P.P., Bethune D.S., Meyer G. et Salem J.R., *J. Am. Chem. Soc.* **113** (1991) 3190-3192.
- [8] Tanaka K., Ago H., Yoshizawa K., Yamabe T., Li J. et Kitazawa K., *Chem. Phys. Lett.* **235** (1995) 217-220.
- [9] Roth G. et Adelman P., *Appl. Phys. A : Solids Surf.* **A56** (1993) 169-174.
- [10] Buravov L.I., D'yachenko O.A., S.V. Konovalikhin, N.D. Kushch, I.P. Lavrent'ev, N.G. Spitsyna, G.V. Shilov et E.B. Yagubskii, *Rus. Chem. Bull.* **43** (1994) 240-244.
- [11] Gardette M.-F., Chilouet A., Toscani S., Allouchi H., Agafonov V., Rouland J.-C., Szwarc H. et Céolin R., *Chem. Phys. Lett.* **306** (1999) 149-154.
- [12] Grell A.-S., Masin F., Céolin R., Gardette M.-F. et Szwarc H., *Phys. Rev. B* **62** (2000-II) 3722-3727.
- [13] Allouchi H., López D.O., Gardette M.-F., Tamarit J.Ll., Agafonov V., Szwarc H. et Céolin R., *Chem. Phys. Lett.* **317** (2000) 40-44.
- [14] Miyazaki Y., Sorai M., Lin R., Dworkin A., Szwarc H. et Godard J., *Chem. Phys. Lett.* **305** (1999) 293-297.
- [15] Szwarc H. and Bessada C., *Thermochim. Acta* **266** (1995) 1-8.
- [16] Michaud F., Barrio M., López D.O., Tamarit J.Ll., Agafonov V., Toscani S., Szwarc H. et Céolin R., *Chem. Mater.* **12** (2000) 3595-3602.