



非晶硫熔化过程中的链环转变

刘秀茹^{①*}, 张豆豆^①, 洪时明^①, 王红艳^①, 林月霞^①, 何竹^①, 李良彬^②, 徐济安^③

① 西南交通大学物理科学与技术学院, 材料先进技术教育部重点实验室, 成都 610031;

② 中国科技大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029;

③ 中国工程物理研究院流体物理研究所, 绵阳 621000

* 联系人, E-mail: xrlu@swjtu.edu.cn

2014-07-07 收稿, 2014-08-22 接受, 2014-10-29 网络版发表

国家自然科学基金(11004163, 51033004, 51103138)和中央高校基础科研业务费(2682014ZT31, SWJTU12CX083)资助

摘要 熔化通常表现为吸热和体积膨胀, 对放热或体积收缩的反常熔化现象的研究在凝聚态物理中具有重要的科学意义. 本文研究了非晶硫反常放热熔化的机理, 进行了加热过程中特别是放热熔化前后非晶硫的拉曼光谱分析, 表明熔化前的非晶硫中含有大量聚合链结构的团簇, 熔化后的液态硫则主要为 S_8 环团簇结构, 非晶硫放热熔化过程中应该伴随着链环转变. 分子动力学模拟的结果表明链环转变过程是放热的. 文中提出非晶硫的反常放热熔化过程是链环转变和熔化过程的耦合, 还进一步讨论了非晶硫反常熔化过程中的链环转变与非晶硫晶化过程中链环转变的不同.

关键词

非晶硫
放热熔化
链环转变
过冷液体
压致凝固

熔化是人们熟悉的物理过程, 一般指加热过程中从固态到液态的转变. 固态物质通俗地分为晶体与非晶, 二者的熔化过程虽有不同(前者有固定的熔点而后者没有), 但通常都表现为吸热过程. 随着对非晶研究的深入, 人们将非晶分为非晶固体和过冷液体, 它们均有一定的形状, 玻璃化转变被认为是二者间的转变^[1]. 通常, 熔化温度高于玻璃化转变温度, 因此非晶的熔化过程严格地说是过冷液体-液体的转变过程. 最近, 我们报道了非晶硫的反常熔化现象, 它表现为放热, 这是首次观察到加热过程中的放热熔化^[2]. 非晶硫的放热熔化与无机化学家 Tammann 理论预言的“放热熔化”不同, 后者提出在一个普适的压力温度相图中包含一个闭合的相平衡线, 预言会发生一定压力下加热液体发生晶化, 反之冷却导致晶体熔化, 即吸热结晶、放热熔化, 该“放热熔化”是发生在降温过程中^[3]. 本文开展了拉曼光

谱分析和分子动力学模拟, 研究了非晶硫加热过程中硫团簇结构的变化, 提出了非晶硫放热熔化的机理.

非晶硫的制备方法是: 在 443 K 温度下 20 ms 时间内将熔融硫快速加压到 2 GPa. 由于加压速度足够快, 结晶被抑制而获得非晶. 该方法是压致凝固, 与传统的熔体冷却凝固原理上不同^[4,5]. 拉曼光谱分析采用双单色器背散射拉曼光谱仪(Renishaw, in-Via), 785 nm 单色光作为激发光源, 光谱仪分辨率为 1 cm^{-1} . 采用 B3LYP/6-31+G* 密度泛函的方法^[6,7]和 Gaussian09 软件包(Gaussian Inc. Version A. 1, 2009)进行分子动力学模拟, 优化了 3 种硫团簇结构, 计算出链环转变过程的能量变化.

图 1 是非晶硫的热分析曲线, 包含一个放热峰和一个吸热峰, 放热峰的起始和峰值温度分别为 365 和 396 K^[2]. 放热峰是非晶硫的熔化峰, 吸热峰对应于液态硫的 λ 转变^[2]. 为了研究放热

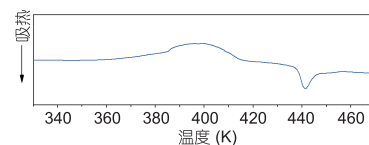


图 1 (网络版彩色)非晶硫的热分析曲线
加热速率为 10 K/min ^[2]

熔化过程中硫团簇的结构变化, 在 295, 353 和 413 K 三个温度下测量了非晶硫的拉曼光谱, 如图 2(a)~(c)所示, 可以分别给出室温下、放热熔化之前和之后硫团簇的结构信息. 在 $100\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 波数段, S_8 环的 3 个拉曼振动强峰出现在 150, 220 和 472 cm^{-1} 位置, 聚合链 S_n 的拉曼振动峰在 461 cm^{-1} 位置^[8]. 图 2(a)中 S_8 环和聚合链 S_n 的拉曼特征峰均存在, 表明快速压致凝固法制备的非晶硫中同时含有 S_8 环和聚合链 S_n . 内插图给出了重叠的 461 和 472 cm^{-1} 拉曼振动峰的拟合图. $\Phi = I^{461}/(I^{461} + I^{472})$ 用来衡量聚合链的含量, 其中 I^{461} 和 I^{472} 分别表示 461 和 472 cm^{-1} 拉曼振

引用格式: 刘秀茹, 张豆豆, 洪时明, 等. 非晶硫熔化过程中的链环转变. 科学通报, 2014, 59: 3450–3452

Liu X R, Zhang D D, Hong S M, et al. Chain-ring transition during exothermic “melting” in amorphous sulfur (in Chinese). Chin Sci Bull (Chin Ver), 2014, 59: 3450–3452, doi: 10.1360/N972014-00698

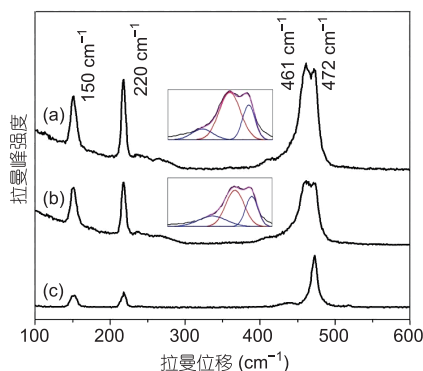


图2 (网络版彩色)不同温度下非晶硫的拉曼光谱

(a) 295 K; (b) 353 K; (c) 413 K. 内插图分别给出了 295 和 353 K 温度下 400~500 cm^{-1} 波数段的分峰拟合图, 461 cm^{-1} 是聚合链 S_n 的振动峰, 440 和 472 cm^{-1} 是 S_8 环的振动峰

动峰的强度. 在 295 K, $\phi=0.57$. 图 2(b) 中的拉曼光谱与图 2(a) 相似, 并且 $\phi=0.54$, 表明在放热熔化发生之前, 加热过程中聚合链的含量基本保持不变, 没有发生伴随着链环转变的非晶硫晶化, 这与热分析的结果一致^[2]. 图 2(c) 给出了在 413 K 温度下非晶硫的拉曼光谱, 与相同温度下液态硫的拉曼光谱一致^[8], 支持了文献[2]中报道的放热过程后的相是液态硫的结论. 与图 2(a) 和 (b) 相比, 图 2(c) 中除了 S_8 环的 472, 220 和 150 cm^{-1} 三个拉曼振动峰的相对强度发生了变化以外, 聚合链 S_n 的拉曼振动峰 461 cm^{-1} 基本消失了, 与文献[9]报道的该温度下液态硫中聚合链含量很低的结论一致. 聚合链 S_n 的拉曼振动峰消失说明放热过程中发生了从链到环的转变, 非晶硫放热熔化的原因可能是由于链环转变的热效应改变了系统的总能量.

分子动力学模拟是研究硫团簇结构的常用方法^[10-12]. 本文采用该方法研究了非晶硫链环转变过程的能量变化. 聚合链 S_n 转变为 S_8 环是硫聚合反应的逆过程, 推测它分两步完成: 首先, S_n 长链断裂为 S_8 链, 这是个吸热过程; 其次, S_8 链发生成环反应形成 S_8 环, 这是个放热过程, 整个链环转变过程总的热效应是二者之和. 采用分子动力学模拟的方法优化了 3 种硫团

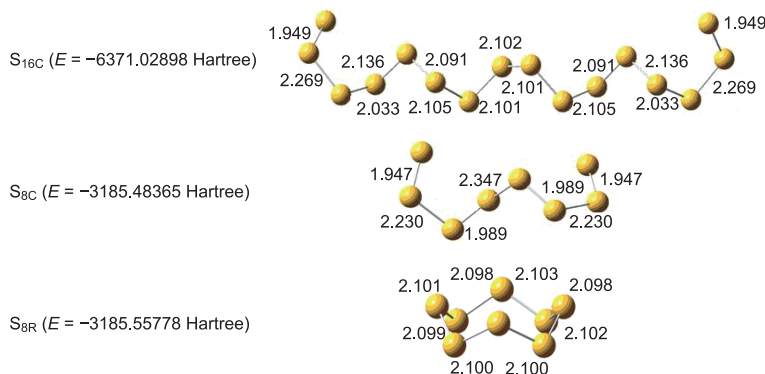


图3 采用密度泛函方法计算得到的 3 种硫团簇 S_{16C} 链, S_{8C} 链和 S_{8R} 环的优化结构
1 Hartree $\approx$ 627.51 kcal/mol, S-S 键的键长单位为 Å

簇结构 S_{16C} 链、 S_{8C} 链和 S_{8R} 环, 其中以 S_{16C} 链代表聚合链 S_n , 它是由 16 个硫原子构成的聚合链. 图 3 给出了 3 种硫团簇结构的示意图和对应的能量. 链环转变过程为 $S_{16C} \rightarrow S_{8C} \rightarrow S_{8R}$, S_{16C} 链断裂每形成一个 S_{8C} 链需要吸收 316 J/g 的能量, S_{8C} 链变为 S_{8R} 环需要释放 760 J/g 的能量, 因此整个链环转变过程总的热效应是放热, 释放 444 J/g 的能量. 根据拉曼光谱分析的结果, 放热熔化发生前非晶硫中聚合链的含量为 54 wt%, 相应地链环转变释放的能量修正为 240 J/g. 计算结果清楚地表明链环转变过程总的热效应是放热, 当该热量大于熔化过程吸收的热量时, 吸热熔化被掩盖, 在热分析曲线上只表现为宽的放热峰, 非晶硫的放热熔化现象是链环转变和熔化过程的耦合. 图 4 是非晶硫反常放热熔化过程示意图, 熔化过程中硫团簇克服范德瓦尔斯力, 团簇间距离增大, 非晶硫体积膨胀, 这是吸热过程, 同时聚合链断裂、成环放出大量的热, 使得熔化过程整体表现为放热.

熔体急冷法和快速压致凝固法均

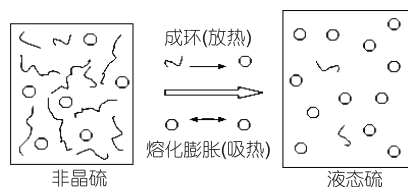


图4 非晶硫反常放热熔化过程示意图
折线和环分别代表聚合链 S_n 和 S_8 环

可以将液态硫中的聚合链固化到非晶硫中, 可以将这两种方法制备的非晶硫分别记为 a-S-I 和 a-S-II. Yu 等人^[13] 对 a-S-I 和 a-S-II 的热稳定性进行了对比. a-S-I 热稳定性差, 在玻璃化转变温度 $T_g \approx 243$ K 以上, 结晶通过弛豫过程发生, 在弛豫过程中聚合链转变为 S_8 环^[14-16]. a-S-II 表现出高热稳定性, 室温下放置 75 min 后才发生明显的结晶. 文献[17]中报道了室温下拉伸诱导非晶硫结晶. 本课题组首次报道了 a-S-II 的直接熔化过程, 并且是反常的放热熔化^[2]. 拉曼光谱分析和分子动力学模拟的结果表明放热熔化是链环转变和熔化过程的耦合, 链环转变放出的热量改变了系统的总能量. 分析发现非晶硫 a-S-II 放热熔化过程中的链环转变不同于 a-S-I 或 a-S-II 结晶弛豫过程中的链环转变^[2,14-16], 表现出反常特征: 在升温速率不太高时(如 10 K/min)就可以避免晶化弛豫过程, 聚合链没有通过弛豫过程转变为 S_8 环^[2], 而是链环转变过程与熔化过程发生耦合. 今后将开展对非晶硫 a-S-II 高热稳定性机理、链环转变与熔化耦合过程的进一步研究. 此外, 分子动力学模拟是以 S_{16C} 链代表聚合链 S_n , 并且放热量的计算值大于实验值^[2], 因此今后还要模拟不同长度的聚合链 S_n , 计算平均放热量, 并开展链环转变与熔化耦合过程的计算机模拟.

本文研究了非晶硫反常放热熔化的机理, 进行了加热过程中特别是放

热熔化前后非晶硫的拉曼光谱分析, 表明非晶硫放热熔化过程中伴随着链环转变, 分子动力学模拟的结果表明链环转变过程是放热的. 非晶硫的反

常放热熔化过程是链环转变和熔化过程的耦合, 链环转变放出的热量改变了系统的总能量. 反常熔化过程中的链环转变表现出与非晶硫晶化过程中

的链环转变不同的特征. 关于非晶硫反常放热熔化现象的研究对于具有聚合链结构的其他大分子体系具有重要参考价值.

致谢 感谢西南科技大学分析测试中心的贾茹和孙红娟协助拉曼光谱测量.

参考文献

- 1 汪卫华. 物理学进展, 2013, 33: 177–351
- 2 Zhang D D, Liu X R, Hong S M, et al. Chin Phys Lett, 2014, 31: 066401
- 3 Stillinger F H, Debenedetti P G. Biophys Chem, 2003, 105: 211–220
- 4 Hong S M, Chen L Y, Liu X R, et al. Rev Sci Instrum, 2005, 76: 053905
- 5 Jia R, Shao C G, Su L, et al. J Phys D-Appl Phys, 2007, 40: 3763–3766
- 6 Becke A D. J Chem Phys, 1993, 98: 5648–5652
- 7 Lee C, Yang W, Parr R G. Phys Rev B, 1988, 37: 785–789
- 8 Kalampounias A G, Kastrissios D T, Yannopoulos S N. J Non-Cryst Solids, 2003, 326–327: 115–119
- 9 Koh J C, Klement W. J Phys Chem, 1970, 74: 4280–4284
- 10 Ludwig R, Behler J, Klink B, et al. Angew Chem Int Ed, 2002, 41: 3199–3202
- 11 Jones R O, Ballone P. J Chem Phys, 2003, 118: 9257–9265
- 12 Degtyareva O, Gregoryanz E, Somayazulu M, et al. Nat Mater, 2005, 4: 152–155
- 13 Yu P, Wang W H, Wang R J, et al. Appl Phys Lett, 2009, 94: 011910
- 14 Tobolsky V, Macknight W, Beevers R B, et al. Polymer, 1963, 4: 423–427
- 15 Winter R, Bodensteiner T, Szornel C, et al. J Non-Cryst Solids, 1988, 106: 100–103
- 16 Stolz M, Winter R, Howells W S, et al. J Phys Condens Matter, 1994, 6: 3619–3628
- 17 Shao C G, An H N, Wang X, et al. Macromolecules, 2007, 40: 9475–9481

Chain-ring transition during exothermic “melting” in amorphous sulfur

LIU XiuRu¹, ZHANG DouDou¹, HONG ShiMing¹, WANG HongYan¹, LIN YueXia¹, HE Zhu¹, LI LiangBin² & XU JiAn³

¹School of Physical Sciences and Technology, Southwest Jiaotong University, Key Laboratory of Advanced Technologies of Materials, Ministry of Education of China, Chengdu 610031, China;

²National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China;

³Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621000, China

A normal melting process is endothermic and causes volume expansion. Exothermic melting or volume contraction is therefore abnormal, and has important effects in condensed-matter physics. In the present study, we investigated the mechanism of abnormal exothermic “melting” of amorphous sulfur. Analysis of Raman spectra obtained before and after exothermic melting showed that before melting the amorphous sulfur contains clusters in the form of polymeric chains. After melting, sulfur clusters in the form of S₈ predominate, i.e., the polymeric chains are converted to S₈ rings during melting, which affects the overall internal energy of the system. Density functional method calculations confirmed that the net effect in the chain–ring transition is exothermic. This abnormal exothermic melting in amorphous sulfur can be described as chain–ring transitions coupled with melting. The difference between the chain–ring transition reported in this work and that reported in crystallization relaxation of amorphous sulfur is also discussed.

amorphous sulfur, exothermic melting, chain-ring transition, supercooled liquid, pressure-induced solidification

doi: 10.1360/N972014-00698