

羟基碳酸钐中羟基位置及振动方式研究

刘欣蕊², 李林^{1,2*}, 杨自强³, 李胜荣^{1,3}

1. 中国地质大学(北京)地质过程与矿产资源国家重点实验室, 北京 100083
2. 中国地质大学(北京)科学研究院, 北京 100083
3. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083

摘要 稀土羟基碳酸盐是自然界稀土元素最基本的碳酸盐矿物形式, $\text{RE}(\text{CO}_3)\text{OH}$, 是稀土碳酸盐类矿物和含水稀土碳酸盐矿物中的主要组成部分, 在自然界有天然产出, 同时碳酸盐矿物又是地球深部碳循环最重要的载体矿物, 作为稀土元素主要的碳酸盐载体矿物, 六方羟基碳酸钐稳定的结构能为稀土元素迁移提供稳定载体。目前对其结构中羟基氧配位连接方式及氢原子的准确占位情况的认识还存在许多争议, 羟基碳酸盐类矿物研究还处在初级阶段, 羟基对碳酸盐类矿物结构的影响的研究仍十分欠缺。采用六面砧大压机在高温高压(3 GPa, 800 °C)下合成, 粒度为 10~20 μm 六方羟基碳酸钐单晶集合体。通过 X 射线单晶衍射分析得出, 羟基碳酸钐为六方晶系, $a=b=12.214\ 3(7)\ \text{\AA}$, $c=9.839\ 3(6)\ \text{\AA}$, $V=1\ 271.26(17)\ \text{\AA}^3$, 属 $P\bar{6}$ 空间群。晶体结构模型显示在 ab 平面内, 由 Sm^{3+} 和 $[\text{OH}]^-$ 连接形成六方网, 构成基本重复单层 $[\text{OH}]\text{Sm}_{3/3}]^{2+}$, 碳酸根基团连接各层沿 c 轴延伸, 中心 Sm^{3+} 呈 9 配位形式, 与 5 个碳酸根基团相连, 其中 4 个单齿连接一个螯合连接; 与 3 个羟基氧原子相连, 确定配位多面体的具体形式。利用红外吸收光谱、拉曼光谱两种分析方法对初始样品结构进一步表征, 尤其是对结构中的水进行了详细的解析。通过样品光谱学特征分析其内部基团振动模式与结构类型, 特别是羟基在晶体结构中准确位置及振动特征。研究表明: 六方羟基碳酸钐晶体中存在两种不同连接位态的羟基, 3 600~3 650 cm^{-1} 谱带对应极化方向垂直(001)晶面, 未与层内氧原子形成氢键的羟基振动; 3 450~3 500 cm^{-1} 谱带对应极化方向平行(001)晶面, 可与层内氧原子形成氢键的羟基振动; 3 369~3 380 cm^{-1} 谱带反应层间羟基的振动, 更低频段 3 230~3 250 cm^{-1} 谱带则是 O—H 键长更短的羟基振动的体现。利用氘代样的红外吸收光谱验证 H-D 置换实验, 由于 D 原子取代了 H 原子, 导致 ν_{OH} 摆动振动和 ν_{OH} 伸缩振动吸收峰消失, 在 2608.12 cm^{-1} 处出现 O-D 振动吸收峰, 标志氘代完全, 验证了氘代实验设计可行。作为可以改变岩浆地球动力学性质的羟基, 常温常压下属性及矿物物理性质等对地球科学的基础研究有重要的参考价值。

关键词 稀土羟基碳酸盐; 红外光谱; 拉曼光谱; 羟基振动方式

中图分类号: O657 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)12-3686-06

引言

碳酸盐矿物是由碳酸根离子 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 与金属阳离子结合而成的含氧盐矿物。目前已知该大类矿物 100 余种, 约占地壳总质量的 1.7%。碳酸盐矿物不仅是海相地层的主要构成矿物(方解石、白云石等), 还是重要的非金属矿物原料以及 Fe, Mg, Mn, Zn 等金属和 U, Th 放射性元素及稀土元素的重要矿物来源。碳酸盐矿物中的阴离子除碳酸根 $[\text{CO}_3]^{2-}$

外, 还有 F^- , $[\text{OH}]^-$ 等附加阴离子; 金属阳离子约 20 余种, 部分还含 H^+ 。含 H^+ 的被称为“酸性碳酸盐”, 含 $[\text{OH}]^-$ 的被称为“基性碳酸盐”^[1]。本实验的研究对象是以稀土元素 Sm^{3+} 为阳离子, $[\text{OH}]^-$ 为附加阴离子的羟基碳酸盐, 属“基性碳酸盐”。

稀土羟基碳酸盐 $\text{RE}(\text{CO}_3)\text{OH}$, 是稀土碳酸盐类的主要组成部分, 它们被认为是稀土元素最基本的碳酸盐形式, 并在自然界中有天然产出^[3], 构成具有重要经济价值的矿物。然而, 有关它的研究目前却还处于起步阶段。Tahara 等认

收稿日期: 2018-10-19, 修订日期: 2019-02-01

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(41603063)资助

作者简介: 刘欣蕊, 女, 1994 年生, 中国地质大学(北京)科学研究院硕士研究生 e-mail: 584332850@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: 2014010025@cugb.edu.cn

为, 稀土羟基碳酸盐类矿物呈现出 4 种不同的对称型及晶体结构类型, 是由于镧系收缩导致中心稀土阳离子配位多面体改变的结果^[2], 而羟基在晶体结构中的连接方式决定着中心阳离子配位数和配位多面体的形态。但结构中羟基的配位方式及氢原子还缺乏实验验证。

关于六方晶系 $P\bar{6}$ 结构中的中心稀土阳离子配位方式, Michiba 等认为该结构中只存在一种形式的配位多面体, 即中心稀土离子与 5 个碳酸基团配位连接, 其中 4 个单齿连接 1 个螯合基团, 3 个羟基氧配位基团, 成 9 配位形式^[3]。Christensen 认为该结构中存在两种形式的配位多面体, 均为 9 配位, 第一种配位多面体中共连接 4 个碳酸基团, 其中 2 个单齿连接 2 个螯合基团, 3 个羟基氧配位基团; 第二种配位多面体中共连接 5 个碳酸基团, 其中 4 个单齿连接 1 个螯合基团, 3 个羟基氧配位基团。Kutlu 等认为该结构中存在三种形式的配位多面体, 配位数分别为 7, 7 和 8。

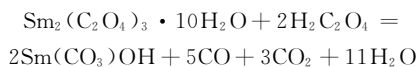
可见, 由于缺乏实证材料, 结构中羟基氧配位连接方式及氢原子的准确占位情况还存在许多不同认识。因此, 通过实验确定并验证上述晶体模型的准确性, 补充氢原子在晶体结构中的占位信息是稀土羟基碳酸盐类矿物晶体结构研究的首要任务。它不仅能确定配位多面体的具体形式, 还能加深对“镧系收缩影响稀土羟基碳酸盐矿物结构及对称性”的理解。

1 实验部分

1.1 高压初始样品合成

本研究使用中国科学院地球化学研究所 DS 6×600t 六面砧压机进行初始样的合成。

合成的初始物质为 $\text{Sm}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (99.99%, Alfa Aesar) 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (anhydrous, 98%, Alfa Aesar), 将其以摩尔比 1:2 混合后使用研钵研磨。使用 h-BN 作为传压介质, 高压合成仪器使用贵阳地化所 DS 6×600t 六面砧压机完成, 合成压力为 3 GPa, 800 °C, 2 h。最后经过淬火至室温、缓慢降压至常压的过程, 获得 SmCO_3OH 的高压合成样。高温高压合成反应式:



1.2 氘代样品的制备

欲通过实验方法准确测定氢原子在稀土羟基碳酸盐类矿物中的占位情况, 需对样品进行中子衍射测试。但 H 原子具有很强的非相干散射, 无相干性, 即各角度的散射是相同的, 呈现出各向同性的特征, 只会增加背底, 影响中子衍射的测试结果。故需要用重水处理样品, 获得氘代样进行中子衍射测试。

将样品置于铂 (Pt) 片制成的小托盘内, 放于管式炉中, 以 $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的流量通入过重水 (D_2O) 的氮气, 使样品在整个加热保温过程中处于重水气氛中, 保温温度为 400 °C, 保温时间 6 d。H-D 置换实验结果以氘代样的红外吸收光谱特征为表征。

1.3 单晶 X 射线衍射

本实验挑选晶粒较大, 晶形完好的高质量晶体在中国地质大学 (北京) 科学研究院单晶衍射实验室 Rigaku Xtalab PRO 单晶衍射仪上收集衍射强度数据。实验条件为 $\text{MoK}\alpha$ 射线, 1.2 kW 大功率微焦斑转靶, 50 kV, 24 mA。衍射强度的收集采用半球扫描, 每帧曝光 20 s, 步长 0.3° 。使用 SHELXL 软件对收集到的单晶衍射数据进行结构解析与精修。

1.4 振动光谱分析

使用北京高压科学研究中心 Bruker Vertex 70 显微红外仪分别对初始样和氘代样进行了红外光谱测试。测试方法: 单晶透射法, 测试区段: $4000 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$, 扫描时间: 512 scans。使用北京离子探针中心 Horiba LabRAM HR Evolution 拉曼光谱仪对样品进行了拉曼光谱测试。测试区段 (拉曼位移): $4000 \sim 2750$ 和 $1500 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$, 激发光波长: 532 nm。

2 结果与讨论

2.1 X 射线单晶衍射

为解析常温常压下羟基碳酸钐的晶体结构, 对其进行了 X 散射单晶衍射实验, 图 1 为叠加处理后的衍射点阵图, 由图可见该样品为优质单晶, 衍射点独立清晰, 衍射数据质量较高, 可用于进行结构解析。



图 1 $\text{Sm}(\text{CO}_3)\text{OH}$ 单晶 X 射线衍射点阵图
Fig. 1 $\text{Sm}(\text{CO}_3)\text{OH}$ single crystal X-ray diffraction lattice

利用衍射数据收集到的 6 128 个衍射点, 按最小二乘修正最终得到六方晶系晶胞参数: $a=b=12.2143(7) \text{ \AA}$, $c=9.8393(6) \text{ \AA}$, 晶胞体积 $V=1271.26(17) \text{ \AA}^3$ 。对倒易空间 $-4 \leq h \leq 14$, $-15 \leq k \leq 13$, $-12 \leq l \leq 11$ 范围内收集到的衍射强度数据进行了球形吸收校正后再进行数据合并处理, 共 1 584 个独立衍射用于晶体测定和修正。所测样品的空间群由 SHELXTL 晶体结构解析软件包中的 XPREP 统计得出, 经过程序对消光规律的统计, 建议最佳空间群为 $P\bar{6}$, 将该空间群用于结构分析。使用 SHELXTL 求得除氢原子外各原子的三维坐标, 再利用傅里叶合成计算得到氢原子坐标。结

构精修最终 R 因子为 $R1=0.0558$, $wR2=0.1347$ 。

经过精修后的最终晶体结构模型如图 2 所示。基本结构单元由 3 个 SmO_6 的配位倒三角棱锥、6 个碳酸基团的平面三角形和 5 个羟基构成, 其中 3 个羟基位于 3 个 Sm^{3+} 的中心, 与其相连形成六角网状结构。在 ab 平面内, 由羟基连接形成的六角网构成整体结构的基本重复层 z $[(\text{OH})\text{Sm}_{3/3}]^{2+}$ [图 2(a)], 该层状结构又由碳酸基团连接并沿 $[001]$ 方向堆叠延伸 [图 2(b)]。本实验所解结构中心稀土阳离子 Sm^{3+} 仅形成一种形式的配位多面体 [图 2(c)和(d)], Sm^{3+} 与 5 个碳酸基团相连, 其中 4 个单齿连接 1 个螯合连接; 与 3 个羟基氧原子相连, 整体呈 9 配位形式。

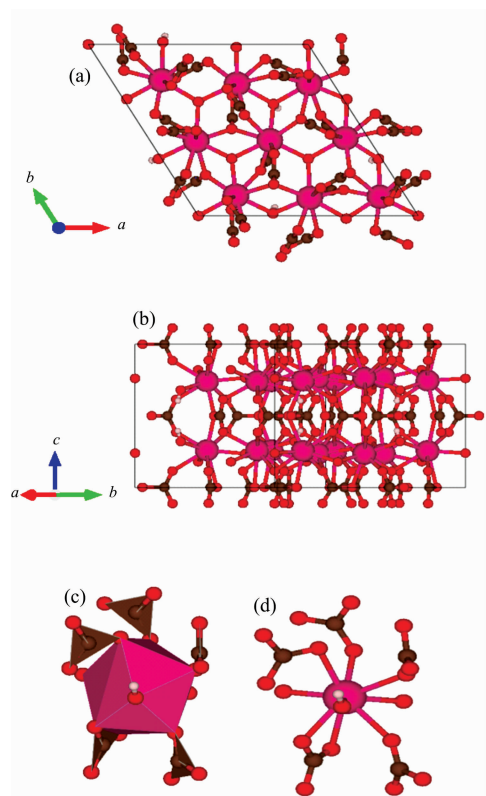


图 2 $\text{Sm}(\text{CO}_3)\text{OH}$ (a) (001) 面晶体结构示意图; (b) (110) 面晶体结构示意图; (c), (d) 配位多面体模式图

粉色球: Sm; 红色球: O; 棕色球: C; 白色球: H

Fig. 2 $\text{Sm}(\text{CO}_3)\text{OH}$ (a) (001) plane crystal structure schematic diagram; (b) (110) face crystal structure schematic diagram; (c), (d) coordination polyhedron pattern diagram

Pink ball; Sm; Red ball; O; Brown ball; C; White ball; H

研究解 $\text{Sm}(\text{CO}_3)\text{OH}$ 晶体结构符合 Michiba 等给出的六方稀土羟基碳酸盐类矿物统一结构模型^[3]。Michiba 等认为六方稀土羟基碳酸盐中的中心稀土阳离子均只有一种配位形式, 即与 5 个碳酸基团相连(1 螯合 4 单齿), 与 3 个羟基氧相连, 共 9 配位^[3]。本研究所解结构显示 Sm^{3+} 配位形式与 Kiyonori Michiba(2011)所述基本一致, 配位多面体如图 2(c)所示。

2.2 红外光谱

图 3 为样品 $\text{Sm}(\text{CO}_3)\text{OH}$ 的红外吸收特征光谱图(已平滑处理)。如图 3 所示, 其中在 1449.86 , 1554.42 , 3480.09 , 3639.20 cm^{-1} 处见强吸收峰; 在 662.23 , 754.07 , 796.50 , 841.81 , 863.3 , 921.85 , 1818.64 , 2338.38 , 2512.92 和 2881.83 cm^{-1} 处见中等吸收峰; 在 1003.51 , 1095.41 , 1689.42 , 1755.96 , 2622.85 和 3804.79 cm^{-1} 处见弱吸收峰。为进一步分析样品红外振动模式, 作指纹区红外吸收特征光谱图(图 4, 未平滑处理)。可见在 662.23 , 754.07 , 796.50 , 863.03 和 1095.41 cm^{-1} 处吸收峰有明显劈裂现象。

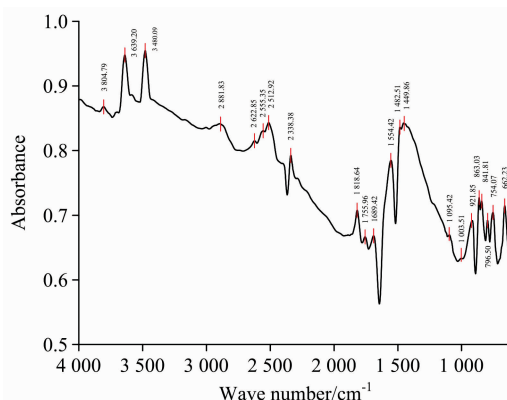


图 3 平滑处理后的 $\text{Sm}(\text{CO}_3)\text{OH}$ 红外吸收特征光谱图
Fig. 3 $\text{Sm}(\text{CO}_3)\text{OH}$ infrared spectrum after smoothing

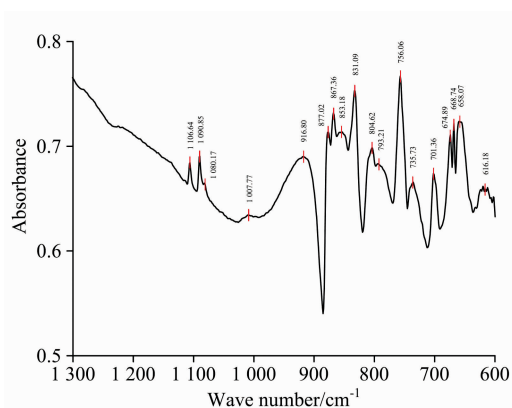


图 4 未平滑处理的 $\text{Sm}(\text{CO}_3)\text{OH}$ 指纹区红外吸收特征光谱图
Fig. 4 Unsmoothed $\text{Sm}(\text{CO}_3)\text{OH}$ fingerprint infrared spectrum

$\text{Sm}(\text{CO}_3)\text{OH}$ 的红外吸收特征光谱由 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 内振动、 $[\text{OH}]^-$ 振动和晶格振动组成。对比羟基碳酸盐类矿物红外光谱特征^[4]可知, $[\text{CO}_3]^{2-}$ 内振动共四种模式: 1080.17 , 1090.85 和 1106.64 cm^{-1} 三处吸收峰为 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 的 ν_1 对称伸缩振动模式; 831.09 cm^{-1} 吸收峰为 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 的 ν_2 平面外弯曲振动模式; 1482.51 和 1449.86 cm^{-1} 两处吸收峰为 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 的 ν_3 非对称伸缩振动模式; 735.73 和 756.06 cm^{-1} 两处吸收峰为 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 的 ν_4 平面内弯曲振动模式。据本文 X 射线单晶衍射所解结构, $\text{Sm}(\text{CO}_3)\text{OH}$ 晶胞中共有两套等效位置的 $[\text{OH}]^-$, 红外光谱显示出的吸收特征与之相一致, 分别在伸缩振动带与摆动振动带各出现两个特征吸收峰:

1 007.77 和 916.80 cm^{-1} 两处为 $[\text{OH}]^-$ 的 ρ_{OH} 摆动振动模式；3 639.20 和 3 480.09 cm^{-1} 两处为 $[\text{OH}]^-$ 的 ν_{OH} 伸缩振动模式。600~400 cm^{-1} 处为晶格振动波段，但因实验仪器设置所限，未收集到相应的观测数据。

图 5 为样品 $\text{Sm}(\text{CO}_3)\text{OH}$ 经 H-D 置换实验后的氘代样的红外吸收光谱图(未平滑处理)。如图 5 所示，其中在 848.57, 1 072.28, 1 122.25, 1 457.03, 1 489.61 和 1 660.78 cm^{-1} 处见强吸收峰；在 1 559.24 和 2 608.12 cm^{-1} 处见中等吸收峰；在 750.21, 2 924.67 和 3 535.35 cm^{-1} 处见弱吸收峰。经 H-D 置换实验后的 $\text{Sm}(\text{CO}_3)\text{OD}$ 中的 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 四种内振动模式在红外吸收光谱中依然可见：1 072.28 和 1 122.25 cm^{-1} 两处吸收峰为 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 的 ν_1 对称伸缩振动模式；848.57 cm^{-1} 吸收峰为 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 的 ν_2 平面外弯曲振动模式；1 457.03 和 1 489.61 cm^{-1} 两处吸收峰为 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 的 ν_3 非对称伸缩振动模式；750.21 cm^{-1} 吸收峰为 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 的 ν_4 平面内弯曲振动模式。在官能团区段(4 000~1 300 cm^{-1})，由于 D 原子取代了 H 原子，导致部分吸收峰偏移或消失；特别地，1 007.77 和 916.80 cm^{-1} 的 ρ_{OH} 摆动振

动与 3 639.20 和 3 480.09 cm^{-1} 的 ν_{OH} 伸缩振动消失，并且在 2 608.12 cm^{-1} 处出现 O-D 特征吸收峰(ν_{OD} 伸缩振动)标志着 H-D 置换实验成功，氘代完全。表 1 总结了初始样品与氘代样品的红外特征和与之相对应的振动模式。

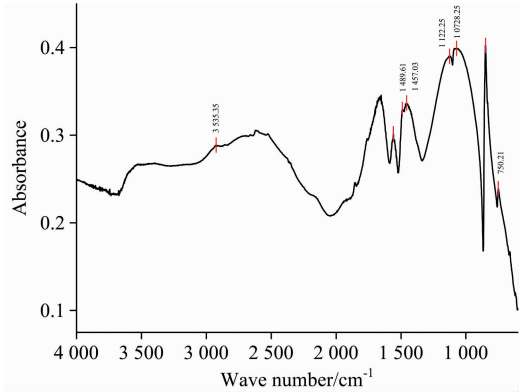


图 5 未平滑处理的氘代样红外吸收特征光谱图
Fig. 5 Unsmoothed infrared spectra of deuterium samples

表 1 红外吸收特征光谱及振动模式

Table 1 Infrared absorption characteristic spectrum and vibration mode

吸收峰位/ cm^{-1}		振动模式
初始样(SmCO_3OH)	氘代样(SmCO_3OD)	
1 080.17 1 090.85 1 106.64	1 072.28 1 122.25	$[\text{CO}_3]^{2-}\nu_1$ 对称伸缩振动模式
831.09	848.57	$[\text{CO}_3]^{2-}\nu_2$ 平面外弯曲振动模式
1 449.86 1 482.51	1 457.03 1 489.61	$[\text{CO}_3]^{2-}\nu_3$ 非对称伸缩振动模式
735.73 756.06	750.21	$[\text{CO}_3]^{2-}\nu_4$ 平面内弯曲振动模式
916.80 1 007.77		ρ_{OH} 摆动振动模式
3 480.09 3 639.20		ν_{OH} 伸缩振动模式
	2 608.12	ν_{OD} 伸缩振动模式

2.3 拉曼光谱

图 6 为样品特征拉曼光谱，测试区段 Raman Shift: 4 000~2 800 和 1 600~200 cm^{-1} 。为减少样品因择优取向导致的各向异性，实验共进行三组测试：1.2 组 $\perp c$ 轴方向，3 组 $\parallel c$ 轴方向，对低频段 1 600~200 cm^{-1} ，高频段 4 000~2 800 cm^{-1} 分别作堆积曲线图(图 7、图 8)。

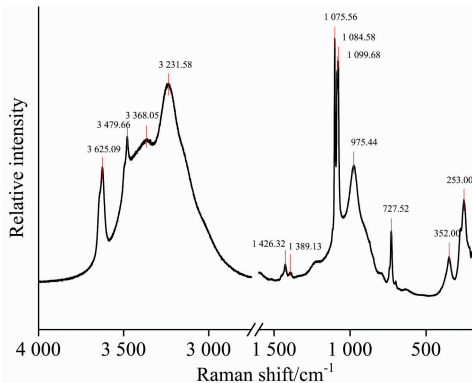


图 6 $\text{Sm}(\text{CO}_3)\text{OH}$ 拉曼光谱图
Fig. 6 $\text{Sm}(\text{CO}_3)\text{OH}$ Raman spectra

图 7 显示低频区拉曼光谱可见 10 个拉曼峰。拉曼光谱堆积曲线显示该样品的各向异性对低频段拉曼峰的出峰位置影响较小，各峰相对强度近似。该段拉曼光谱由 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 振动与晶格振动构成。对比分析知：1 099.68, 1 084.25 和 1 075.56 cm^{-1} 对应 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 的 ν_1 对称伸缩振动模式；1 426.32 cm^{-1} 对应 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 的 ν_3 非对称伸缩振动模式；

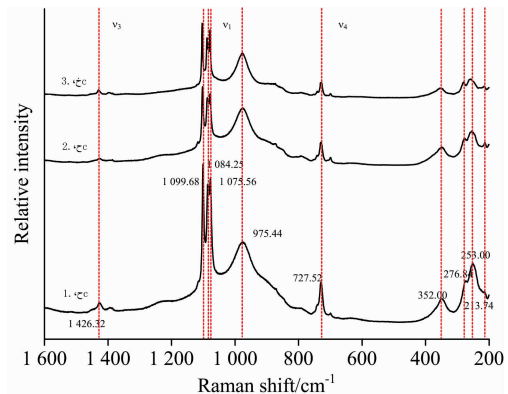


图 7 $\text{Sm}(\text{CO}_3)\text{OH}$ 低频段拉曼光谱堆积图
Fig. 7 $\text{Sm}(\text{CO}_3)\text{OH}$ low frequency Raman spectra

727.52 cm^{-1} 对应 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 的 ν_1 面内弯曲振动模式^[5]。其中 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 的 ν_2 面外弯曲振动无拉曼活性, 故未能在拉曼光谱中观测到该振动。Raman Shift 400 cm^{-1} 以下为 Sm-O 等形成的晶格振动, 对应拉曼峰位: 352.00, 276.84, 253.00 和 213.74 cm^{-1} 。

高频区拉曼光谱主要由 $[\text{OH}]^-$ 的伸缩振动构成。样品各向异性对拉曼峰的影响在该区段显示明显。如图 8 所示, 该区段拉曼谱可划分为 4 个谱带, 分别为: 3 600~3 650, 3 450~3 500, 3 369~3 380 和 3 230~3 250 cm^{-1} , 其中 3 600~3 650 和 3 450~3 500 cm^{-1} 两个谱带在红外光谱中存在相对应的吸收峰。

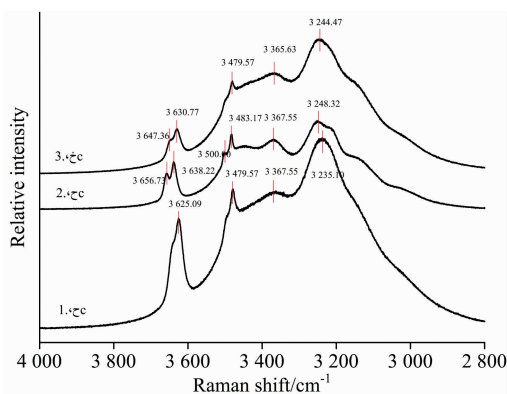


图 8 $\text{Sm}(\text{CO}_3)\text{OH}$ 高频段拉曼光谱堆积图

Fig. 8 $\text{Sm}(\text{CO}_3)\text{OH}$ high frequency Raman spectra

六方稀土羟基碳酸盐复杂的 $[\text{OH}]^-$ 振动拉曼光谱与结构中 $[\text{OH}]^-$ 的存在形式、连接方式以及周围的原子环境密切相关。Michiba^[3] 等观察到六方稀土羟基碳酸盐 $[\text{OH}]^-$ 拉曼振动的两个谱带, 分别为: 3 600~3 700 和 3 480~3 520 cm^{-1} , 并提出 3 600~3 700 cm^{-1} 谱带对应无氢键的 $[\text{OH}]^-$ 振动, 3 480~3 520 cm^{-1} 谱带对应有氢键的 $[\text{OH}]^-$ 振动。类似这种由 $[\text{OH}]^-$ 伸缩振动导致的复杂多谱带的拉曼振动光谱在高岭石、三水铝石、水铝石^[6-7] 中也有发现。对比分析上述结构和本研究所测数据得出: 3 600~3 650 cm^{-1} (IR, Ram) 谱带对应羟基极化方向垂直(001)平面, 未能与层内氧原子形成氢键; 3 450~3 500 cm^{-1} (IR, Ram) 谱带对应羟基极化方向平行(001)晶面, 可与层内 O 原子形成氢键; 3 369~3 380 cm^{-1} (Ram) 谱带反应层间羟基的振动, 更低频段 3 230~3 250 cm^{-1} (Ram) 谱带则是 O—H 键长更短的羟基振动的体现。

红外吸收光谱和拉曼光谱对样品内部结构进行了探究。

References

- [1] Kynicky J, Smith M P, Xu C. Elements, 2012, 8: 361.
- [2] Miyawaki R. Japanese Magazine of Mineralogical & Petrological Sciences, 2014, 43: 11.
- [3] Michiba K, Tahara T, Nakai I, et al. Z. Kristallogr, 2011, 226: 518.
- [4] Frost R L, Xi Y, Scholz R, et al. Journal of Molecular Structure, 2013, 1039(7): 101.
- [5] Frost R L, López A, Scholz R. Spectrochimica Acta Part A: Molecular & Biomolecular Spectroscopy, 2015, 143: 67.
- [6] Frost R L, Klopogge J T. Journal of Raman Spectroscopy, 2000, 31(5): 415.

两种光谱均由 $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{OH}]^-$ 和晶格振动三部分构成, 说明样品中无其他成分的基团存在, 是纯相羟基碳酸盐。

$[\text{CO}_3]^{2-}$ 的振动模式在两种光谱中均可分辨, 其中 ν_1 , ν_3 , ν_4 振动呈红外、拉曼双活性, ν_2 振动仅体现出红外活性, 与前人测定结果基本一致。

$[\text{OH}]^-$ 在红外光谱中观察到伸缩、摆动两种振动模式, 拉曼光谱中仅观察到伸缩振动模式。红外光谱解析认定结构中存在两种连接位态的羟基, 与拉曼光谱特征相同。拉曼光谱观察到羟基伸缩振动反应出的复杂振动光谱, 划分出四个谱带, 分别对应: 极化方向垂直(001)平面, 未能与层内氧原子形成氢键的羟基振动; 极化方向平行(001)晶面, 可与层内氧原子形成氢键的羟基振动; 层间羟基的振动和 O—H 键长更短的羟基振动。红外光谱和拉曼光谱 600 cm^{-1} 以下体现的是 Sm-O 导致的晶格振动。

利用氘代样的红外吸收光谱验证 H-D 置换实验, O—H 伸缩振动吸收峰消失, O-D 振动吸收峰出现, 标志氘代完全。

3 结论

通过 X 射线单晶衍射实验和单晶结构解析, 对高温高压合成的羟基碳酸盐的晶体结构以及详细的晶体学参数、热振动系数、键长键角等进行了表征。其空间群为 $P\bar{6}$, 晶胞参数: $a=b=12.214\ 3(7)\ \text{Å}$, $c=9.839\ 3(6)\ \text{Å}$, 晶胞体积 $V=1\ 271.26(17)\ \text{Å}^3$ 。晶体结构模型显示, 在 ab 平面内由 Sm^{3+} , $[\text{OH}]^-$ 连接形成层状基本重复单元 $\infty\ [(\text{OH})\text{Sm}_{3/3}]^{2+}$, 碳酸根基团连接各层沿 c 轴延伸。中心 Sm^{3+} 呈 9 配位形式, 结果与 Kiyonori Michiba(2011)对六方稀土羟基碳酸盐中心稀土阳离子配位多面体配位环境的描述基本一致。

本实验中设计的氘代过程可行, 红外吸收光谱分析表明在羟基碳酸盐晶体结构中存在两种不同位态的羟基, 拉曼光谱进一步证实该结论: 3 600~3 650 cm^{-1} (IR, Ram) 谱带对应极化方向垂直(001)晶面, 未能与层内氧原子形成氢键的羟基振动; 3 450~3 500 cm^{-1} (IR, Ram) 谱带对应极化方向平行(001)晶面, 可与层内氧原子形成氢键的羟基振动。

致谢: 在合成羟基碳酸盐过程中, 中国科学院地球化学研究所地球内部物质高温高压重点实验室为六面砧压机的使用提供了方便; 北京高压科学中心林小欢工程师等以及北京离子探针中心车晓超等分别为红外光谱仪和拉曼光谱仪的使用提供了帮助。作者及作者团队对上述单位和个人表示衷心感谢。

[7] Faulstich F R, Castro H V, de Oliveira L F, et al. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2011, 80(1): 102.

Study on the Position and Vibrational Mode of Hydroxyl Groups in Samarium Hydroxycarbonate

LIU Xin-rui², LI Lin^{1,2*}, YANG Zi-qiang³, LI Sheng-rong^{1,3}

1. State Key Laboratory of Geological Processes and Mineral Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China
2. Institute of Science Research, China University of Geosciences, Beijing 100083, China
3. School of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

Abstract Rare earth hydroxyl carbonate is an essential carbonate mineral form for rare earth elements in nature, and $\text{RE}(\text{CO}_3)\text{OH}$ is the main component of rare earth carbonate minerals and aqueous rare earth carbonate minerals. The mineral is present in nature. At the same time, carbonate minerals are the most important carrier minerals in the deep carbon cycle of the earth. As the main carbonate carrier minerals of rare earth elements, the stable structure of hexagonal $\text{RE}(\text{CO}_3)\text{OH}$ can provide a stable carrier for the migration of rare earth elements. At present, there are still many controversies on the way of the hydroxyl oxygen coordination and the exact occupation of hydrogen atoms, and the study of hydroxyl carbonate minerals is still in the primary stage. The effect of hydroxyl groups on the structure of carbonate minerals is still lacking. In this experiment, the hexagonal $\text{Sm}(\text{CO}_3)\text{OH}$ single crystal was synthesized by $\text{DS6} \times 600\text{t}$ cubic-anvil-apparatus under the condition of 3 GPa and 800 °C with a particle size of 10~20 μm . The results of X-ray single crystal diffraction show that $\text{Sm}(\text{CO}_3)\text{OH}$ is hexagonal, with $a=b=12.214\ 3(7)\ \text{\AA}$, $c=9.839\ 3(6)\ \text{\AA}$, $V=1\ 271.26(17)\ \text{\AA}^3$, and belongs to $P\bar{6}$ space group. The structure shows that in the ab plane, the hexagonal network is formed by Sm^{3+} and $[\text{OH}]^-$ connection, forming a basic repeating monolayer $\frac{2}{3}[(\text{OH})\text{Sm}_{3/3}]^{2+}$. And $[\text{CO}_3]^{2-}$ connected these layers along c -axis, and the central Sm^{3+} is in the form of 9 coordination, connected with five carbonates, four monodentates are linked to a chelating junction, and the specific form of the coordination polyhedron is determined by connecting with three hydroxyl oxygen atoms. In this paper, the structure of the initial sample was further characterized by Infrared and Raman spectroscopy, especially OH^- in the structure was analyzed in detail. The vibration modes and structure types of the inner groups were analyzed by the spectroscopic characteristics of the samples, especially the exact position and vibration characteristics of hydroxyl groups in the crystal structure. Infrared and Raman spectroscopy study indicated there were two different types of OH^- in the structure of hexagonal $\text{Sm}(\text{CO}_3)\text{OH}$. In both TF-IR and Raman spectra, band of 3 600~3 650 cm^{-1} was attributed to the hydroxyl groups polarized perpendicular to the (001) plane without hydrogen bonds and band of 3 450~3 500 cm^{-1} to the hydroxyl groups polarized in the (001) plane with hydrogen bonds, and the hydroxyl vibration of the reaction layer in the 3 369~3 380 cm^{-1} band and the 3 230~3 250 cm^{-1} band in the lower frequency band is the embodiment of the hydroxyl vibration with shorter O—H bond length. The H-D replacement experiment was verified by infrared absorption spectrum of deuterium sample. Because D atom replaced H atom, ρ_{OH} oscillating vibration and ν_{OH} stretching vibration absorption peak disappeared, O-D vibrational absorption peak appeared at 2 608.12 cm^{-1} , indicating that deuterium generation was complete. The feasibility of deuterium generation experimental design was verified. As the hydroxyl groups which can change the characteristics of magmatic geodynamics, the properties at room temperature and atmospheric pressure and the physical properties of minerals provide important basic research value for geoscience problems.

Keywords Rare earth hydroxyl carbonate; TF-IR; Raman; —OH vibration mode

(Received Oct. 19, 2018; accepted Feb. 1, 2019)

* Corresponding author