10.53587/25792865-2024.12-40

НОВЫЙ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ ЖЕЛТОЙ ОКРАСКИ ПРИРОДНЫХ АЛМАЗОВ ДЛЯ ОБЪЕКТИВНОГО КОНТРОЛЯ ИХ СТОИМОСТИ

Кафадарян Е. А. , Агамалян Н. Р., Овсепян Р. К., Нерсисян М. Н.

Институт физических исследований НАН РА,
Ереван, Армения

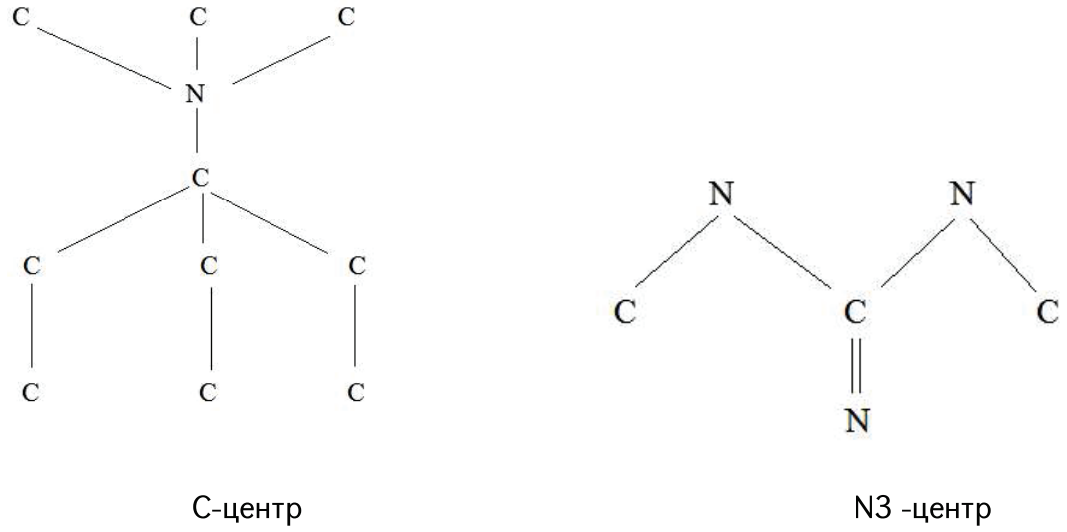
В статье предложен новый способ объективного определения степени окраски природных соломенно-желтых алмазов методом электронного парамагнитного резонанса. По данному методу в качестве параметра, определяющего окраску алмазов, предложено использовать интенсивность одиночной симметричной полосы в области g=2.0026, которая зависит от насыщенности желтого нацвета и не зависит от ориентации алмаза. Отмечается, что выделенная для исследований полоса обусловлена примесным дефектом, состоящим из 3-х замещающих углеродных атомов азота, парамагнетизм которого обусловлен неспаренным электроном на оборванной связи углерода. В статье особое внимание обращается на то, что в оптическом спектре желтых алмазов наблюдается система поглощения N 3 с линией электронного перехода на 415 нм. Интенсивность этой линии коррелирует с интенсивностью сигнала электронного парамагнитного резонанса, что свидетельствует о том, что оптическая электронно-колебательная серия полос с головной линией на 415 нм и сигнал электронного парамагнитного резонанса являются проявлением одного и того же центра, ответственного за соломенно-желтую окраску алмазов. Выполненные практические экспертные исследования и полученные результаты предварительной визуальной градации алмазов по степени насыщенности желтого нацвета, подтвердили правомерность использования метода электронного парамагнитного резонанса в качестве детектора степени окраски желтых алмазов типа 1a и, соответственно, его стоимости. По мнению авторов, предложенный способ может быть использован при инструментальной сортировке и экспертной оценке природных алмазов.

***Ключевые слова**: алмаз, окраска, электронный парамагнитный резонанс*

Были исследованы 40 природных алмазов типа 1a с предварительной визуальной градуировкой по желтому цвету: 1-бесцветный, 1(нз)- незначительный нацвет, 2-небольшой нацвет и 3- выраженный нацвет. Нацвет, то есть степень желтой окраски природных алмазов является особым физико-минералогическим признаком алмаза. Даже малейшие, едва заметные для неопытного глаза изменения окраски могут значительно повлиять на стоимость алмаза. Поэтому любые отклонения от фактической стоимости могут рассматриваться как преступная деятельность. Результаты оценки нацвета зависят от субъективного мнения сортировщика. Свойство зрения, которое позволяет использовать глаз в качестве средства для оценки нацвета (острота цветоразличия), не позволяет принимать категоричные решения при оценке нацвета, какие могут иметь место при определении формы и дефектности камня. Следовательно, возникает актуальная задача разработки объективного средства оценки нацвета алмаза. Исследовалась возможность расчета цветности по спектрам пропускания [1-4]. Комплексные исследования нацвета как физико-минералогического признака ювелирных кристаллов в литературе трудно найти. Основной примесью в алмазе является азот, содержание которого на несколько порядков может превышать содержание других элементов

Адрес для корреспонденции: Кафадарян Евгения Артемовна, ведущий научный сотрудник, Институт физических исследований НАН Армении, к. физ.-мат. наук, Армения, Ереван, e-mail: ekafadaryan@gmail.com

[5]. В задачи данной работы входило комплексное исследование алмазов якутских месторождений с учетом окраски и структуры азотных примесей с целью выбора эффективного инструментального метода объективного определения нацвета. Нацвет алмаза рассматривается как его собственный физический параметр при стандартных условиях освещения. По данным [3, 5, 6], некоторые дефекты, содержащие азот, определяют желтую окраску алмаза в зависимости от примесей, образовавшихся в процессе его кристаллизации. С (P1-центр) представляет собой одиночный атом азота, расположенный в узлах решетки алмаза (рис. 1). Он придает алмазу желтый оттенок и обладает парамагнитными свойствами, поскольку замещение атома углерода в структуре алмаза на атом азота (связи N-C) приводит к образованию избыточного электрона [3]. Вследствие этого в ЭПР спектре парамагнитного азота наблюдается азотный триплет, боковые линии которого могут расщепляться на 4 компоненты (рис. 2b). К этой категории относятся лишь примерно 0,1% природных алмазов типа 1б и большая часть синтетических алмазов.



C-центр N3 -центр

Рис. 1. Структура азотных центров: С (P1) и N3.

В спектре соломенно-желтых алмазов имеется система поглощения, перекрывающая коротковолновую границу видимой области, называемая система N3 [3, 7], состоящая из 3-х замещающих атома азота в трехвалентном состоянии, образующих треугольник в плоскости <111>, парамагнетизм которого обусловлен неспаренным электроном на оборванной связи углерода.

Оптический спектр системы N3 состоит из полос электронно-колебательной серии с линией чисто электронного перехода на 415 нм (рис. 2a). Оптические переходы на центре N3 происходят между основными (A) и возбужденным (E) состояниями центра, обладающего тригональной симметрией [5]. Именно присутствие этих центров в природных алмазах придает им насыщенную желтую окраску. Известно, что с визуальной оценкой нацвета соломенно-желтых алмазов коррелируют интенсивность поглощения системы N3 (центр из 3-х атомов азота) в видимой и УФ областях [8].

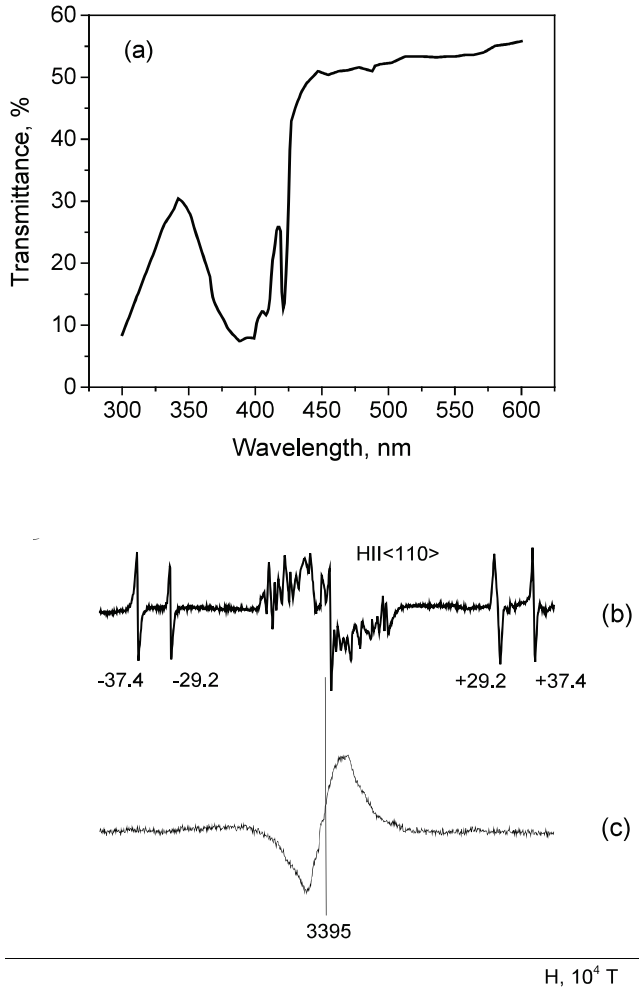


Рис. 2 Спектр оптического пропускания (a) и спектры ЭПР природного алмаза нацвета 3 (a) и при изменении фазы модуляции на 90° (b).

Таблица 1

Ювелирные алмазы разной степени цветовой насыщенности

Нумерация образцов	Номер цвета	Качество	Группа	Подгруппа	Размерность
1÷10	1 (бесцветный)	2	2	A	11÷9
1÷10	1 (незначительный нацвет) (нз)	2	2	A	11÷9
1÷10	2 (небольшой нацвет)	2	2	A	11÷9
1÷10	3 (нацвет)	2	2	A	11÷9

В данной работе разработан способ определения нацвета алмазов с помощью ЭПР и проведена корреляция с их оптическими параметрами. Были отобраны ювелирные алмазы разной степени цветовой насыщенности (таблица 1).

Спектры исследуемых алмазов были записаны при комнатной температуре на радиоспектрометре РЭ-1301 в трехсантиметровом диапазоне с частотой модуляции 975 кГц,

чувствительность которого порядка 10^{10} спин/гаусс. Контрольные измерения были проведены на радиоспектрометре E-Line (Вариан). На рис. 2b представлен спектр ЭПР, соответствующий оптическому центру N3. Такой вид спектра характерен для лимонно-желтых алмазов и довольно хорошо связан с цветом кристалла [8-10]. Система линий ЭПР, состоящая приблизительно из 50 линий, каждая шириной 0,3 эрстед имеет очень сложную структуру, вследствие чего исследование ее угловой зависимости затруднено. Поэтому определение параметров центра проводится обычно по записи спектров ЭПР при определенных ориентациях кристалла в магнитном поле: HII ||<100>. H ||<110>. H ||<111>. Необходимо выяснить возможно ли по спектрам ЭПР определить концентрацию центров, ответственных за желтую окраску. Один из существующих методов дан в работе [9], где авторы показали, что при H||<111> на высокополевом краю спектра наблюдается неперекрывающаяся линия на расстоянии 12 эрстед от центра спектра (рис. 2b), интенсивность которой имеет ту же угловую зависимость, что и интенсивность боковой линии азотного триплета, соответствующего одиночному замещающему атому азота (C-центр). Следовательно, при ориентировании октаэдра таким образом, чтобы ось <111> была параллельна H, в спектрах центров C и N3, которые записываются одновременно при одном положении кристалла, имеются две одиночные линии с одинаковой угловой зависимостью. Так как ширина обеих неперекрывающихся линий примерно одинакова и составляет 0,3 эрстед, то можно для определения концентрации центров относительно C-центров использовать отношение их интенсивностей (I_{N3}/I_N). Однако, этот метод трудно использовать для сортировки большого количества алмазов по цвету по следующим причинам:

1. Необходимость в ориентировании оси кристалла <111> параллельно направлению внешнего магнитного поля H. Очень часто среди природных алмазов встречаются обломки при отсутствии четко выраженных граней, что будет затруднять установку алмаза в держателе.

2. Концентрация C-центров, относительно которой определяется концентрация N3 центров несколько изменяется от первого к третьему цвету.

3. Исследуемая линия (рис. 2b) на спектрах ЭПР имеет низкую интенсивность и узкую ширину, поэтому расчет при малых концентрациях примеси может дать значительную ошибку. Кроме того, сложно получить хорошо разрешённый спектр. В связи с этим предлагается новый способ определения нацвета алмазов [10], который практически удобен, не зависит от ориентации кристалла и по точности превосходит вышеописанный метод. Суть нового способа в том, что при изменении фазы модуляции на 90° у большинства алмазов наблюдается в области g=2,002 широкая симметричная полоса (рис. 2c), интенсивность которой изменяется соответственно насыщенности желтой окраски алмазов. Система узких и широкой линии в ЭПР и оптическая электронно-колебательная серия полос с головной линией 415 нм являются проявлением одного и того же центра [7]. Поскольку с изменением цвета алмазов от первого к третьему интегральная интенсивность огибающей увеличивается, а ширина ее остается постоянной и равной 8 эрстедам, то за параметр нацвета можно принять относительную интенсивность данной полосы, $I_{обр}/I_э$, где $I_э$ -интенсивность эталона с концентрацией $1{,}3\cdot10^{16}$ спин/г. Концентрацию примеси можно определить по формуле:

$$C_э=C(A\cdot\Delta H^2/A_э\cdot\Delta H_э^2),$$

где A и H – амплитуда и ширина полосы поглощения исследуемого алмаза, $A_э$ и $H_э$ – амплитуда и ширина полосы поглощения эталона. Результаты обработки спектров ЭПР сорока алмазов цветов 1, 2 и 3 представлены на рис. 3a. По оси абсцисс отложены номера

цветов алмазов, по оси ординат – интенсивность ЭПР сигнала. На рис. 3b по оси ординат отложена интенсивность ЭПР сигнала алмаза 3-го нацвета в зависимости от ориентации кристалла. В пределах точности измерения интенсивность не зависит от ориентации кристалла.

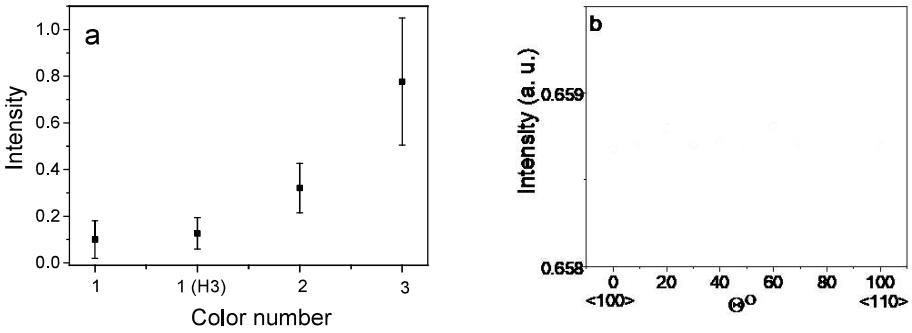


Рис. 3. Зависимость интенсивности огибающей ЭПР линии от визуально определенного нацвета (a) и от ориентации алмаза для нацвета 3 (b) (рассмотрено по 10 алмазов для каждого нацвета).

Спектры алмазов регистрировались на РЭ-1301 при уровне СВЧ мощности 0,4-0,8 мв, амплитуде модуляции 1-3 эрстед, диапазоне развертки 0,6-4 эрстед/мм при установке нужного сдвига фазы модуляции относительно опорного напряжения. Учитывая прямую связь между поглощением в видимой области и окраской алмазов правильнее строить зависимость между концентрацией центров N или интенсивностью I и оптическим коэффициентом поглощения K_{415} (Рис.4). Зависимость линейная, подтверждающая факт, что оптическая система и огибающая линия ЭПР являются проявлением одного и того же центра N3 – главной причины желтого оттенка алмазов.

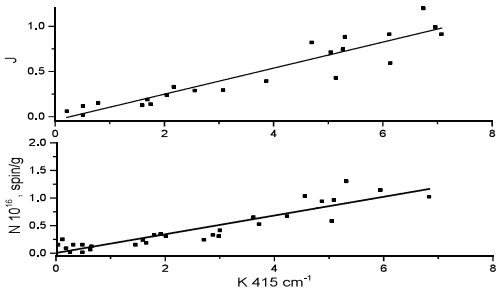


Рис. 4. Корреляции между интенсивностью огибающей линии ЭПР, концентрацией примеси и интенсивностью линии оптического поглощения при 415 нм.

По зависимостям на рис. 3 и 4 можно определить цветовую градацию алмазов (таблица 2), условно разделив на зоны, соответствующие цветам 1,2 и 3.

Таблица 2

Цветовую градацию алмазов

Номер нацвета	K_{415}	I
1	0-0,6	0-0,1
1 (нз)	0,61-2,5	0,11-0,4
2	2,51-4,5	0,41-0,65
3	4,51-7,0	0,66-1

Этот метод верен для желтых алмазов, когда концентрация N3 >> N.

Результаты приведенного анализа убедительно свидетельствуют о правомерности использования огибающей линии ЭПР и полосы оптического поглощения K_{415} в качестве детектора нацвета желтых алмазов типа 1a [11].

Выводы

Предложен новый способ объективного определения нацвета природных алмазов методом ЭПР, по которому за параметр, определяющий нацвет желтых алмазов можно принять интенсивность одиночной симметричной линии в области g=2.0026, не зависящей от ориентации кристалла.

Анализ спектров ЭПР и поглощения в видимой и инфракрасной областях алмазов выявил четкую корреляцию между визуально определенным нацветом, ЭПР и оптическими характеристиками алмазов.

Метод ЭПР можно рекомендовать в качестве инструментального способа определения оттенка ювелирных алмазов соломенно-желтого цвета любой формы, а также для применения в судебно-экспертной практике.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета по науке Армении в рамках научного проекта №21T-2F024.

Список литературы:

1. Мешков В.В. Основы светотехники, ч. 2, Госэнергоиздат, М., 1961, 416стр.
2. Клюев Ю.А, Дуденков Ю.А, Непша В.И. Особенности оптических и микроволновых спектров монокристаллических разновидностей природных алмазов. Научно-техн. реф. сб. «Алмазы» вып. 6 (1972) с. 1-7.
3. Вавилов В.С., Гиппиус А.А., Конорова Е.А. Электронные и оптические процессы в алмазе. М., 1985, 100 С.
4. Кафадарян Е.А., Бернштейн В.М., Товмасян Д.Д., ИК поглощение водородных комплексов в природных алмазах, ЖПС 49 (1988) с. 149-150.
5. Kaiser W, Bond W. L., Nitrogen – a major impurity in common type II diamond. Phys. Rev. 1959. V.115. pp. 857-862.
6. Скузоватов С.Ю., Зедгенизов Д.А., Ракевич А.Л., Шацкий В.С., Мартынович Е.Ф.. Геология и геофизика, 2015, т. 56, № 1-2, с. 426-441,
7. Полистадийный рост алмазов с облакоподобными микровключениями из кимберлитовой трубки мир: по данным изучения оптически-активных дефектов.
8. Davies G. Vibronic spectra in diamond. J. Phys. C: Solid State Phys., 7 (1974). Printed in Great Britain.
9. Соболев Е. В. примесные центры в алмазе. Тезисы докладов 3-го симпозиума по процессам роста и синтеза полупроводниковых кристаллов и пленок. Новосибирск, 1972, стр. 71.
10. Начальная Т.А., Подзярей Г.А., Шульман Л.А., Кулаков Б.М., Лукьянович М. В. Наседкин В. Ф. Авторское свидетельство 671497 от 7 марта 1979 г. Способ сортировки алмазного сырья и бриллиантов.
11. Кафадарян Е.А. Способ оценки цвета природных алмазов (патент 2389, Армения), 2010-06-25.

Работа выполнена при финансовой поддержке Комитета по науке Армении в рамках научного проекта №21T-2F024.

NEW INSTRUMENTAL METHOD FOR DETERMINING THE DEGREE OF YELLOW COLORATION IN NATURAL DIAMONDS FOR OBJECTIVE PRICING CONTROL

Kafadaryan Y., Aghamyan N., Hovsepyan R., Nersisyan M.

A new method for the objective determination of the degree of coloration in natural straw-yellow diamonds using electron paramagnetic resonance has been proposed in the article. According to this method, it is proposed to use the intensity of a single symmetric line in the region g=2.0026 as a parameter determining the color of diamonds, which depends on the saturation of yellow hue and is independent of the orientation of the diamond. It is noted that this line is caused by an impurity defect consisting of three nitrogen-substituted carbon atoms, with its paramagnetism arising from an unpaired electron at the broken carbon bond. The article pays special attention to the fact, that in the optical spectrum of yellow diamonds, an N3 absorption system is observed with an electronic transition line at 415 nm. The intensity of this line correlates with the intensity of the electron paramagnetic resonance signal, indicating that the optical electron-vibrational series of lines with the main line at 415 nm and the electron paramagnetic resonance signal manifest the same center responsible for the straw-yellow coloration of the diamonds. Conducted practical expert studies and obtained results of the preliminary visual grading of the diamonds based on the saturation of the yellow color confirmed the validity of using the electron paramagnetic resonance method as a detector for the degree of coloration in type 1a yellow diamonds and, accordingly, for assessing their value. According to the authors, the proposed method can be employed for the instrumental sorting of natural diamonds.

Keywords: *diamond, coloration, electron paramagnetic resonance.*

ԲՆԱԿԱՆ ԱԴԱՄԱՆԴՆԵՐԻ ԴԵՂԻՆ ԳՈՒՆԱՎՈՐՄԱՆ ԱՍՏԻՃԱՆԸ ՈՐՈՇԵԼՈՒ ՆՈՐ ԳՈՐԾԻՔԱՅԻՆ ԵՂԱՆԱԿ՝ ԱՐԺԵՔԻ ՕԲՅԵԿՏԻՎ ՎԵՐԱՀՍԿՈՂՈՒԹՅԱՆ ՆՊԱՏԱԿՈՎ

Կաֆադարյան Ե.Ա., Աղամալյան Ն.Ռ., Հովսեփյան Ռ.Կ., Ներսիսյան Մ.Ն

Հոդվածում առաջարկվում է բնական ծղոտադեղին ադամանդների գունավորման աստիճանի օբյեկտիվ որոշման նոր գործիքային եղանակ՝ էլեկտրոնային պարամագնիսական ռեզոնանսային մեթոդի կիրառմամբ: Այս մեթոդի շրջանակներում, որպես ադամանդի գունավորումը որոշող պարամետր, առաջարկվել է օգտագործել միայն համաչափ գծի ինտենսիվությունը g = 2,0026 տարածքում, որը կախված է դեղին գույնի խտությունից, սակայն կախված չէ ադամանդի կողմնորոշումից: Հետազոտության համար ընտրված գոտին պայմանավորված է ածխածնին փոխարինող ազոտի 3 ատոմներից կազմված խառնուրդի թերությամբ, որի պարամագնիսականությունը պայմանավորված է կտրված ածխածնային կապի վրա չզույգված էլեկտրոնի առկայությամբ: Հոդվածում ընդգծվում է, որ դեղին ադամանդների օպտիկական սպեկտրում նկատվում է 415 նմ էլեկտրոնային անցումային գծով N3 կլանման համակարգ: Այս գծի ինտենսիվությունը փոխկապակցված է էլեկտրոնային

պարամագնիսական ռեզոնանսային ազդանշանի ինտենսիվության հետ, ինչը ցույց է տալիս, որ 415 նմ գլխավոր գծով օպտիկական էլեկտրոնաթրթռունային գոտիները և էլեկտրոնային պարամագնիսական ռեզոնանսային ազդանշանը նույն կենտրոնի դրսևորումն են, որն ապահովում է ադամանդի ծղոտադեղին գույնը: Փորձագետների կողմից իրականացված հետազոտությունները և ըստ դեղին գույնի խտության աստիճանի ադամանդների նախնական տեսողական դասակարգման արդյունքները հաստատել են էլեկտրոնային պարամագնիսական ռեզոնանսային մեթոդի կիրառման արդյունավետությունը՝ որպես 1ա տեսակի դեղին ադամանդի գույնի աստիճանի, և համապատասխանաբար՝ դրա արժեքի դետեկտոր: Այս մեթոդը կարող է կիրառվել բնական ադամանդների գործիքային տեսակավորման համար:

Բանալի բառեր. *ադամանդ, գունավորում, էլեկտրոնային պարամագնիսական ռեզոնանս*

Статья поступила: 18.09.2024
Принята к печати: 26.11.2024