

a型金刚石中水的显微红外光谱研究

杨志军^{1,2}, 彭明生², 苑执中²

- 1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640
- 2. 中山大学地球科学系, 广东 广州 510275

摘要 天然 a型金刚石在垂直于(100), (110)和(111)三个方向上定向显微红外光谱的定量比较分析表明:水、片晶和 C—C 键在以上三个方向上所测得的浓度是不相同的。不同方向上水和片晶浓度的变化趋势基本相同,表明样品中水与片晶具有密切伴生的特征。

关键词 a型金刚石;水;片晶;显微红外光谱

中图分类号: P573 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2002)02-0241-04

引言

现代测试技术——矿物谱学和微束分析等在微成分与局部结构研究中表明:水可以在一些过去被认为并不含水的矿物(如石英、长石、辉石、石榴石、橄榄石、绿柱石等)中以结构水或结晶水等形式存在。人们在研究金刚石中的包裹体(尤其是显微流体包裹体)等时发现金刚石中存在水^[1-6],并认为水在金刚石中是存在于包裹体中及以“云雾状”包裹体的形式存在^[2]。

另一方面,在研究 a A/B 型金刚石中氮的聚合态过程中,人们发现其中除含有 A 心、B 心、N3 心外,往往还含有片晶。片晶是一种与氮有关的面缺陷,其大小为 10 nm 至几个微米,在金刚石中的浓度介于 $10^{22} \sim 10^{23} \text{ m}^{-3}$;与其有关的红外吸收峰位约为 $1360 \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$ ($7.3 \mu\text{m}$),其确切吸收峰

位与片晶的大小有关,往往片晶越大,波数越低^[7,8]。

晶体的红外光谱具有很强的方向性,这是因为晶体与液体的均匀性不同,它总是存在沿不同方向的缺陷等,晶体不同方向的红外光谱反映物质分布特点。本文运用显微红外光谱来测定同一样品在不同方向上水及片晶等的浓度变化,进而探讨水在 a 型金刚石中的赋存状态。

1 样品与实验方法

样品为产于我国辽宁省瓦房店金刚石矿 50# 岩筒的三粒天然金刚石单晶体,均呈八面体晶形。样品经定向并切磨成具有(100), (110)和(111)三个方向的各两个平行面,并利用外径千分尺测量每两个平行面之间的间距(即样品定向厚度 d)。表 1 显示了加工后样品的主要特征。

Tab. 1 Main parameters of the samples

序号	样品编号	重量(ct)	颜色	定向面大小/ 10^{-6} m^2			定向厚度/ 10^{-3} m		
				S(100)	S(110)	S(111)	$d_{(100)}$	$d_{(110)}$	$d_{(111)}$
1	Wa-4	0.559	褐色	3.5×3.0	3.0×1.0	1×0.8	4.037	4.570	3.013
2	Wa-5	0.224	褐色	1.2×0.9	2.7×0.5	2.8×2.5	2.949	2.892	2.109
3	Wa-6	0.172	褐色	0.8×0.8	2.3×0.5	2.5×1.9	2.322	2.058	2.098

样品经表面干净处理后,在中山大学测试中心 E-QUINOX-55 的傅里叶变换显微红外光谱仪上进行定向红外光谱测定,测定时仪器分辨率为 4 cm^{-1} 。

2 结果与讨论

2.1 样品的显微定向红外光谱特征

图 1 为样品在垂直于(100), (110)和(111)三个方向上的

定向红外光谱图的中红外段。可以看出:同一样品三个方向上所测得的红外吸收曲线形状基本相同(反映具有相同的物性),吸收位置虽略有偏差,但误差均在仪器分辨率(4 cm^{-1})的范围之内。其主要吸收峰位可作如下归属:

$< 1332 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰为单声子吸收区^[8]。1 282 和 1175 cm^{-1} 反映为 a A/B 型金刚石;
 1360 cm^{-1} 附近的吸收峰为片晶引起的吸收;

收稿日期:2000-12-25,修订日期:2001-05-28

基金项目:广东省自然科学基金资助项目(980269)

作者简介:杨志军,1971年生,中国科学院广州地球化学研究所在读博士生

1 637 和 3 637 cm^{-1} 附近的吸收峰为 H_2O 分子所引起的吸收,并分别由 H_2O 分子的弯曲振动和伸缩振动所引起;

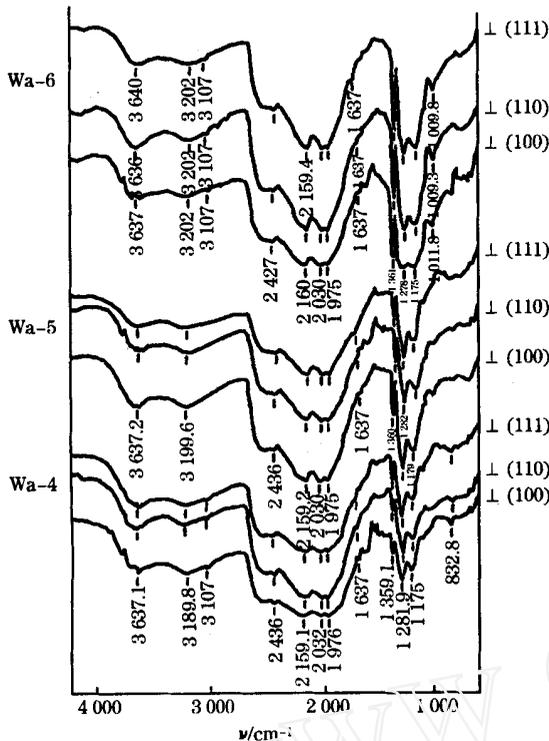


Fig. 1 Micro-IR spectra of type a diamond in the direction vertical to (100), (110) and (111)

1 975 ~ 2 500 cm^{-1} 附近的吸收峰为 C—C 键所引起的吸收。用二个光子相加的过程可以解释之。其中 1 975 cm^{-1} 附近对应于 LO + TA, 2 027 cm^{-1} 附近对应于 TO + TA, 2 160 cm^{-1} 附近对应于 LO + LA, 2 427 cm^{-1} 附近对应于

2TO(TA-横声学频率, LA-纵声学频率, TO-横光学频率, LO-纵光学频率)^[9]。

2.2 3 637, 1 360 和 2 160 cm^{-1} 附近吸收峰的定量比较分析

尽管同一样品不同方向上所测得的红外光谱曲线形状基本相似,且吸收峰位比较吻合,这仅说明所测定的物性相同。但不同谱线所对应的相同吸收峰的吸收强度是存在一定差异的,这将对应在不同方向上引起该处吸收的物质浓度的差异,即物质分布特点的差异。

3 637, 1 360 和 2 160 cm^{-1} 附近吸收峰的定量比较分析可以通过 Beer-Lambert 定律 $A = cd$ 来进行,其中 A -吸光度, $A = \log(T_0/T_1)$ (T_0 和 T_1 分别为红外辐射通过样品前后的强度,可以通过谱图直接求得); c -物质的浓度; d -样品的厚度; ϵ -克分子吸收系数,它是波长的函数。由于目前尚无法通过金刚石中已知某物质(如 H_2O , 片晶及 C—C 键)的标准样品来求取值,因此要分别求 3 637, 1 360 和 2 160 cm^{-1} 附近吸收峰所对应的 H_2O 、片晶和 C—C 键的绝对浓度是很困难的,但是可以对不同方向上该吸收峰位所对应的物质浓度进行比较。因为尽管同一物质在不同波数处的吸收系数是不同的,但是不同浓度的同一物质在相同波数处有着相同的吸收系数值^[10]。也就是说,如对于 H_2O 引起的 3 637 cm^{-1} 吸收,其在垂直于(100), (110)和(111)三个方向上的吸收系数是相同的,那么在求取这三个方向上 H_2O 的浓度比值后,克分子系数 ϵ 将被约去,即三个方向上的浓度是可以进行比较的。对于片晶和 C—C 键引起的 1 360 和 2 160 cm^{-1} 处的吸收也具有相同的情况。进而还可以对比 H_2O 、片晶及 C—C 键三者在不同方向上浓度变化的关系。

在利用“基线法”求取不同方向上 3 637, 1 360 和 2 160 cm^{-1} 附近吸收的透过率,并计算吸光度 A 后得表 2,同时作出不同样品不同方向上 A/d 的变化曲线得图 2。

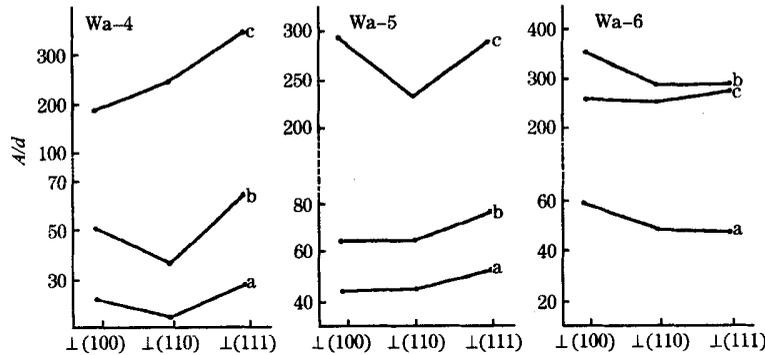


Fig. 2 Relationships of A/d of H_2O , platelets and C—C bond in the different directions

a: H_2O (3 637 cm^{-1}); b: 片晶 (1 360 cm^{-1}); c: C—C 键 (2 160 cm^{-1})

Tab. 2 Data of micro-IR spectra of 3 637, 1 360 and 2 160 cm^{-1}

样品号	频率 / cm^{-1}	红 外 透 过 率 (%) 及 吸 光 度 (A)								
		(100)			(110)			(111)		
		T_0	T_1	A	T_0	T_1	A	T_0	T_1	A
Wa-4	3 637	56.58	35.80	0.20	78.91	55.42	0.16	57.80	37.63	0.19
	1 360	61.01	50.05	0.09	80.51	68.70	0.07	70.50	58.45	0.08
	2 160	4.16	0.76	0.74	9.48	0.73	1.11	6.61	0.64	1.01
Wa-5	3 637	81.51	60.13	0.13	76.43	56.59	0.13	54.02	42.16	0.11
	1 360	81.45	52.05	0.19	73.80	47.15	0.19	69.50	47.63	0.16
	2 160	13.14	1.83	0.86	11.72	2.49	0.67	13.21	3.33	0.60

	3 637	75.80	54.85	0.14	89.64	71.25	0.10	89.58	70.49	0.10
War-6	1 360	58.40	8.75	0.82	77.64	20.21	0.58	75.95	19.26	0.60
	2 160	11.38	2.89	0.60	21.33	6.40	0.52	22.13	5.95	0.57

注：“频率”栏数据可在仪器分辨率(4 cm^{-1})范围内变化； $A = \log(T_0/T_1)$

从图 2 可以看出：不同方向上 H_2O 与片晶的 A/d 变化曲线基本相同，而与 C—C 键的 A/d 变化曲线不甚相同。由于对于同一种物质而言， A/d 与该物质的浓度 c 严格成正比，所以这就说明 H_2O 与片晶的浓度在不同方向上具有相同的变化趋势，即具有相同的分布特点；而它们与 C—C 键的分布特点无明显关联。其实从不同方向上物质浓度的比值更可清晰地看出，如表 3。

Tab. 3 Ratios of concentrations of H_2O , platelets and C—C bond in different directions($c_{(100)} : c_{(110)} : c_{(111)}$)

	War-4	War-5	War-6
$\text{H}_2\text{O}(3\ 637\ \text{cm}^{-1})$	1.42	1.80	1.02
片晶($1\ 360\ \text{cm}^{-1}$)	1.41	1.78	1.02
C—C 键($2\ 160\ \text{cm}^{-1}$)	1.13	1.83	1.23

2.3 结论与讨论

不同方向上 H_2O 与 C—C 键的浓度变化无明显关联表明，尽管氧原子具有比碳原子半径小，电负性大，亲合电子的能力强及同为 p 轨道缺少电子亦可形成 sp^3 杂化等易替代碳原子的特点，同时氢亦可在金刚石中进入晶格形成 C—H

键^[6]，但 H_2O 没有进入金刚石的晶格。

不同方向上 H_2O 与片晶的浓度具有相同的变化趋势，两者之间仅相差一个系数 片晶/ H_2O ，这就说明在样品中 H_2O 与片晶是密切伴生的。这与前人所提到的水在金刚石中往往呈“云雾状”包裹体有所不同^[2]。因为正如前文所述，片晶被认为是存在于金刚石中的一种面型缺陷。

另外，Hirsch 等^[11]认为片晶可以进一步分解成位错环和“汽泡群(Voidites)”。而 Bruley 等^[12]在运用电子能量损失谱研究“汽泡群”后认为，其成份主要或完全是由固相含氮物质所组成。但事实上，我们上面的结果似乎暗示着“汽泡群”必定有相当含量的 H_2O ，绝非由单纯的含氮物质所组成。

值得进一步指出的是，片晶往往只存在于 a A/B 型金刚石中^[8]，但实际上很多其它类型的金刚石(如 b 型)的红外光谱图中也存在 H_2O 的吸收峰，显然它与片晶无关。这说明 H_2O 形成的物化条件不同，即金刚石形成的条件不同。不过，这里似乎启示着一定浓度的 H_2O 与氮含量之比(片晶/ H_2O)有助于 a A/B 型金刚石的合成。

参 考 文 献

- [1] Marcus Schrauderet, Oded Navon. *Nature*, 1993, **365**:42.
- [2] 郭九皋. 中国地质科学探索, 北京: 北京大学出版社, 1990, 240.
- [3] CHEN Feng, DING Zhen-hua, et al (陈 丰, 丁振华等). *Chinese Science Bulletin* (科学通报), 1994, **39**(15):1403.
- [4] XUE Li-hui, DENG Er-sheng, et al (薛理辉, 邓尔森等). *Chinese Science Bulletin* (科学通报), 1994, **39**(18):1691.
- [5] ZHENG Jian-ping, LU Feng-xiang, et al (郑建平, 陆风香). *Chinese Science Bulletin* (科学通报), 1994, **39**(3):253.
- [6] PENG Ming-sheng, YANG Zhi-jun, et al (彭明生, 杨志军等). *Geological Journal of China Universities* (高校地质学报), 2000, **6**(2):145.
- [7] S G Clackson, et al. *Phil. Mag.*, 1990, **B62**:115.
- [8] J E Field. *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*, Academic Press London, 1992, 37, 260.
- [9] [英] V C 法默. 矿物的红外光谱, 北京: 科学出版社, 1982, 33.
- [10] 董庆年. 红外光谱法, 化学工业出版社, 1979, 230.
- [11] Hirsch, et al. *Proc. Royal. Soc. London*, 1986, **A407**:239.
- [12] J Bruley et al. *Phil. Mag.*, 1989, **59**:247.

Study on the Micro-infrared Spectra of Type a Diamond

YANG Zhi-jun^{1,2}, PENG Ming-shen², YUAN Zhi-zhong²

1. *Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China*

2. *Department of Geoscience, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China*

Abstract Because of the lattice restriction in diamond, impurities (e. g. H₂O) have different distributions in different directions and locations. This is different from liquid. With the help of micro-IR we can gain different concentrations of impurities in different directions of the same sample, then the distribution rule of the impurity can be analyzed. On the basis of the orientated micro-infrared spectrum data which are contrasted quantitatively, we find that there are different concentrations of H₂O, platelets and C—C bond in the direction vertical to (100), (110) and (111) in type a diamond. H₂O and platelets are accompanying because they have the same concentration tendency from the direction vertical to (100) to the direction vertical to (110) and (111). This result is different from the distribution rule of H₂O in diamond suggested by other workers. At the same time, we think certain ratio of H₂O to nitrogen ($\frac{\text{platelet}}{\text{H}_2\text{O}}$) is useful to the synthesis of type a diamond.

Keywords Type a diamond; H₂O; Platelet; Micro-IR

(Received Dec. 25, 2000; accepted May 28, 2001)

www.cnki.net