

NMR과 EPR을 이용한 천연, 합성, 그리고 처리된 보석용 다이아몬드의 특성 연구

A Study on the Characteristics of Natural, Synthetic, and Treated Gem Quality Diamonds by NMR and EPR

김 종 량(Jong Rang Kim)^{1,2} · 장 윤 득(Yun Deuk Jang)¹ · 김 선 하(Sun Ha Kim)² ·
김 종 화(Jong Hwa Kim)² · 백 윤 기(Younkee Paik)^{2,*}

¹경북대학교 자연과학대학 지질학과
(Department of Geology, Kyungpook National University, Daegu, Korea)
²한국기초과학지원연구원 대구센터
(Korea Basic Science Institute, Daegu center)

요약: 천연, 합성, 그리고 처리된 보석용 다이아몬에 대한 NMR과 EPR 실험을 수행하였다. 동일한 실험조건에서 비교적 짧은 100 분의 실험시간 동안에 얻어진 ¹³C NMR 스펙트럼을 통해 천연과 합성 다이아몬드, 처리된 다이아몬드와 처리되지 않은 다이아몬드, 그리고 고온고압 처리된 다이아몬드와 전자빔 처리된 다이아몬드가 각각 서로 구별될 수 있는 가능성을 확인 하였다. 보석용 합성 다이아몬드는 촉매제로 흔히 사용되는 전이금속의 상자기성 영향으로 ¹³C NMR의 선폭이 1.6 ppm 이상으로 벌어졌고, 보석용 천연 다이아몬드는 처리방법에 무관하게 그 선폭이 0.5 ppm 이하로 벌어졌다. 고온고압 처리된 보석용 천연 다이아몬드의 선폭(0.5 ppm)은 전자빔 처리된 다이아몬드의 선폭(0.2 ppm)보다 두 배 이상 넓은 것으로 나타났다. 처리된 보석용 천연 다이아몬드의 ¹³C NMR 신호 세기는 처리되지 않은 보석용 천연 다이아몬드의 신호 세기에 비해 10배 이상 높게 벌어졌다. EPR 스펙트럼을 이용해 얻은 각 다이아몬드의 상자기성 결합(전자)의 농도와 상관성을 검토해 본 결과, ¹³C NMR 신호의 상대적 세기는 각 시료들에 함유되어 있는 상자기성 전자의 농도에 비례하여 증가하지만 전자빔 처리된 다이아몬드의 경우는 예외임이 밝혀졌다. 이를 통해 전자빔 처리된 다이아몬드의 경우 NMR 신호의 세기를 결정하는 인자로 상자기성 불순물 성분 이외에 격자 성분도 고려해야 됨을 알 수 있었다.

주요어: 다이아몬드 감별, 처리된 다이아몬드, NMR, EPR, 질소 결합

ABSTRACT: Natural, synthetic, and treated diamonds were studied by NMR and EPR. It was demonstrated that natural and synthetic diamonds, treated and non-treated diamonds, high pressure high temperature (HPHT) treated and electron beam treated diamonds could be distinguished among each other based on the ¹³C NMR spectra acquired for relatively short periods of 100 minutes. The ¹³C NMR linewidths of gem quality synthetic diamonds were broader than 1.6 ppm due to the paramagnetic effects of transition metals, generally used as catalysts, while the linewidths of gem quality natural diamonds were narrower than 0.5 ppm regardless of the methods of treatment. The linewidth (0.5 ppm) for a HPHT treated, gem quality natural diamond was as broad as more than twice of the linewidth (0.2 ppm) of an electron beam treated diamond. The ¹³C NMR signal intensities of treated,

*교신저자: ykpaik@kbsi.re.kr

gem quality natural diamonds were as strong as more than 10 times of the intensities of non-treated, gem quality natural diamonds. When correlated with the concentrations of the paramagnetic defects (electrons) obtained from the EPR spectra, the relative ^{13}C NMR signal intensities increased in proportion to the concentrations of the paramagnetic electrons contained in each sample but the electron beam treated diamond was an exception. This suggested that the lattice component, in addition to the paramagnetic defect component, should also be considered in determining the ^{13}C NMR signal intensity of the electron beam treated diamond.

Key words : diamond identification, treated diamond, NMR, EPR, nitrogen defect

서 론

대부분의 천연 다이아몬드는 보석으로는 적합하지 않은 브라운 칼라를 가진다. 이러한 갈색 다이아몬드의 부가가치를 향상시키기 위해 무색의 다이아몬드로 변화 시키거나, 또는 파란색, 녹색, 노란색, 분홍색 등의 팬시칼라를 띠게 하는 다양한 처리 기술들이 개발되고 있다(Deljanin *et al.*, 2008). 예를 들면, 고에너지 입자를 다이아몬드에 충돌시켜 다이아몬드 격자 내에 공극을 발생시킴으로써 색변화를 유도하는 전통적인 방사 조사법, 다이아몬드가 생성되는 지질학적 환경을 모방하여 격자결합의 재배열을 유도하는 고온고압 처리법, 또는 이 둘을 결합시킨 공법들이 상업적으로 많이 이용되고 있다(Kim *et al.*, 2007a). 전통적인 다이아몬드의 감별법, 예를 들면 굴절률, 비중, 경도, 색깔, 분산 측정법, XRD 등으로는 이러한 처리된 보석용 다이아몬드의 감별 및 심도 있는 연구가 어렵게 되어감에 따라 전 세계적으로 FTIR, Raman, EPR, Photoluminescence와 같은 첨단 분석 장비들의 사용이 필수적이 되어가고 있다.

현재까지 FTIR과 Raman은 천연 다이아몬드의 질소결합 분석에 많이 이용되어 왔고(Kim, 2007b), EPR은 분산된 질소를 함유하고 있는 합성 다이아몬드의 연구에 많이 사용되어 왔다(Woods *et al.*, 1990). EPR을 통해 연구된 다이아몬드 내의 질소와 관련된 격자결합의 대표적 종류들이 그림 1에 제시되어 있다(Loubser and Wright, 1973). 정사면체 구조를 띠는 다이아몬드 격자(그림 1a) 내에서 탄소원자 한 개가 그림 1b처럼 질소원자로 치환되었을 경우(P1 결합), 공유결합을 하지 못하는 이웃 탄소원자는 상자기성 전자를 가지게 된다. 이러한 상자기성 전자는 바로 이웃하고 핵스핀-1을 가지는 질소원자의 영향을 받아서 EPR 스펙트럼에서 삼중선을 나타낸다. 반면, P2 결합

의 경우 탄소원자가 가지고 있는 상자기성 전자가 인접하는 세 개의 질소원자들과 탄소공극들 사이에 두고 있어 그 직접적인 영향에서 벗어나기 때문에 EPR 스펙트럼에서 단일 선을 보이게 된다. 그림 1d에서처럼 산소원자 주위로 상자기성 전자를 가지는 탄소와 핵스핀-1을 가지는 질소원자가 배열되어 있을 경우에는 기준 결정방향에 대하여 다양한 각도의 결합분포가 가능하여서 여러 개의 EPR 피크들이 중첩되는 양상을 띠게 된다. Photoluminescence는 고온고압 처리된 보석용 다이아몬드를 포함하여 다양한 출처의 다이아몬드들을 비교적 손쉽게 구별할 수 있는 장점이 있어 널리 응용되고 있다(Collins *et al.*, 2000; Kim and Kim, 2003; Lim *et al.*, 2006). 특히, General Electric사에 의해 1999년 개발되어 자회사인 POL (Pagasus Overseas Limited)을 통해 보석시장에 유통되고 있는 무색의 처리된 다이아몬드를 처리되지 않은 천연 다이아몬드로부터 구별해 낼 수 있는 유일한 방법으로 이용되고 있다. 그러나 이러한 분석기술들은 원자의 선택성이 약하고, 다이아몬드 격자 내의 화학적 변화에 대해서는 정량적 정보를 제공하지 못하는 단점을 가지고 있다. 한편, NMR은 다이아몬드 결정을 이루고 있는 탄소의 물리적, 화학적 환경에 대한 직접적 정보를 제공하는 장점이 있어서, 천연 및 합성, 그리고 산업용 다이아몬드 등으로 점차 그 적용 범위가 넓어지고 있다(Terblanche *et al.*, 2001; Alam, 2004; Williams *et al.*, 2008). 반면, 보석용 다이아몬드의 경우 특별히 동위원소(^{13}C)로 치환한 경우(Shabanoba *et al.*, 1998)가 아니고서는 보통 수 시간 내지 수일에 달하는 긴 핵스핀 이완 시간이라는 실험의 제약을 받아왔다. 이러한 이유로, 다양한 종류의 보석용 다이아몬드를 대상으로 하는 체계적인 NMR 비교 연구는 세계적으로 아직 보고되지 않고 있다. 최근의 NMR을 이용한 다이아몬드 연구 결과(Kim *et al.*, 2007a)는

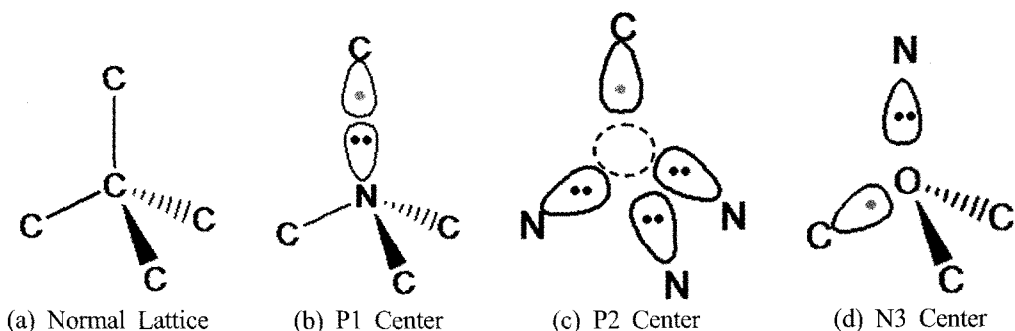


Fig. 1. Models for the paramagnetic centers with nitrogen defects in diamond (Terblanche *et al.*, 2001).

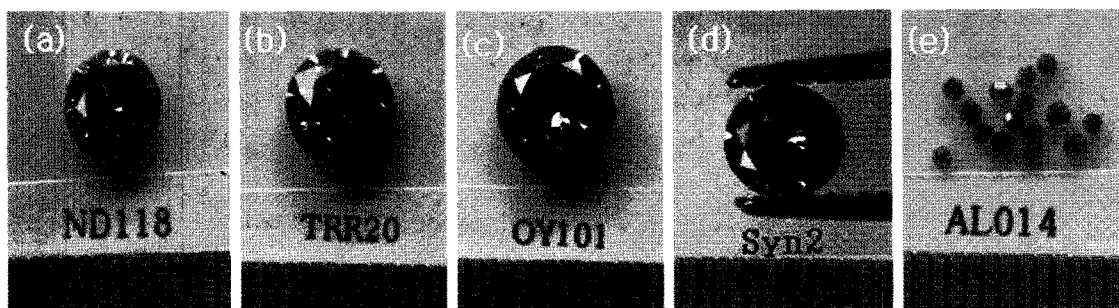


Fig. 2. Diamond samples: (a) Natural, (b) Electron Beam Irradiated, (c) HPHT-treated, (d) Synthetic gem, and (e) Synthetic industrial diamond (Table 1).

천연과 합성 두 개의 시료로 제한되어 있어서 그 연구결과를 일반적으로 적용하는데 한계가 있음을 알게 되었다.

본 연구에서는 시료를 회전시키는 고 분해능 고체 NMR 기법을 단결정 시료에 적용함으로써, 보석용 다이아몬드에 대한 NMR 실험시간을 획기적으로 단축시켜 다양한 출처의 시료들에 대한 ^{13}C NMR 연구를 수행하였다. 더불어서, ^{13}C NMR의 피크의 선폴 및 세기에 가장 큰 영향을 미치는 다이아몬드 격자내의 상자기성 전자의 농도 및 물리화학적 환경을 조사하여 그 상관성을 고찰하였다.

시료 및 실험방법

^{13}C NMR과 EPR 분석 연구에 사용된 다이아몬드는 그림 1과 같다. 차보석(대구)에서 개인적으로 소장하고 있던 러시아산 보석용 합성 다이아몬드 Syn2, (주)일진의 고온고압 기술에 의해 색 향상된 천연다이아몬드 OY101, 경북대학교 보석광물 연구소에 의해 제공된 전자빔 조사된 청

색 다이아몬드 TRR20, (주)지피다이아몬드에서 구입한 처리되지 않은 천연 다이아몬드 ND118 등이 사용되었다. 그리고, 시료 크기에 따른 차이를 비교하기 위하여 (주)일진에서 생산하는 30/40 mesh 공업용 합성 다이아몬드 AL014에 대한 실험을 추가로 실시하였다. 각 다이아몬드 시료들에 대한 특성은 표 1에 요약되어 있고, 시료에 포함된 질소의 함양 및 각 시료의 타입은 선행 연구 결과를 이용하였다(Kim *et al.*, 2007b).

^{13}C NMR 실험은 한국기초과학지원연구원 대구센터의 고체전용 Bruker 400 MHz (9.4 T) NMR 분광기와 외경 7-mm 시료용 로터가 장착된 요술 각 회전용 프로브를 사용하여 수행하였다. 각각의 시료들을 Al_2O_3 충전제를 이용하여 회전주기 3 kHz 조건에서 90° 여기펄스 길이 $3.0 \mu\text{s}$ 와 실험반복 주기 30 sec를 사용하여 100분 동안 NMR 데이터를 얻었다. ^{13}C NMR 스펙트럼 피크들의 위치는 2차 표준물질 Adamantane (왼쪽피크; 38.3 ppm)을 기준으로 정하였다. EPR 실험은 경북대학교 공동실험실습관의 JES-TE CW 분광기(JEOL)를 사용하여 상온에서 수행하였다. 상자기성 전

Table 1. Physical properties of the diamond samples

| Diamond | Label | Type | Color | Clarity | Weight |
|------------------------------------|-------|------|---------------|---------|--------|
| Natural (non-treated) | ND118 | IaAB | brown | SI2 | 25 mg |
| Natural (electron beam irradiated) | TRR20 | IaB | blue | I1 | 42 mg |
| Natural (HPHT-treated) | OY101 | IaAB | orange-yellow | S1 | 52 mg |
| Synthetic (gem quality) | SYN2 | Ib | yellow | VVS2 | 49 mg |
| Synthetic (industrial) | AL014 | Ib | yellow | I1-I3 | 50 mg |

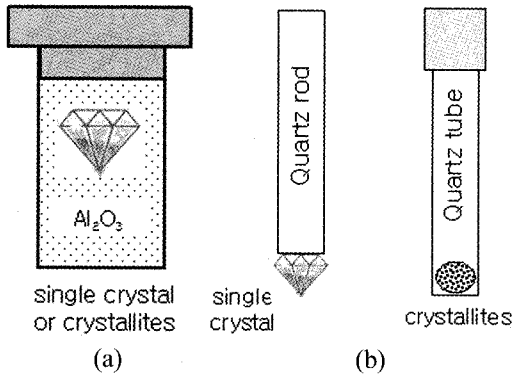


Fig. 3. Cartoons of the sampling methods for diamonds: (a) NMR sampling for both single crystals and crystallites and (b) EPR sampling for single crystals (left) or crystallites (right).

자의 정량 실험을 위해 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 표준물질로 사용하였다. 보석용 다이아몬드 단결정(직경 5~6 mm) 및 작은 결정(직경 1 mm 내외)들의 샘플링 방법은 그림 3과 같다.

실험 결과 및 토의

^{13}C NMR을 이용한 보석용 천연, 합성, 그리고 처리된 다이아몬드의 비교

그림 4는 동일한 조건을 사용하여 얻은 다이아몬드 시료들에 대한 ^{13}C NMR 스펙트럼들을 보여주고 있다. 이로부터 얻은 몇몇 중요한 NMR 결과들은 표 2에 제시되어 있다. 천연이나 합성, 그리고 처리된 다이아몬드 모두 ^{13}C NMR 피크의 위치는 $34.7(\pm 0.2)$ ppm으로 동일하게 얻어졌다.

보석용 천연과 합성 다이아몬드의 비교

보석용 천연(그림 4a-c)과 합성 다이아몬드(그림 4d)로부터 얻어진 ^{13}C NMR 스펙트럼들은 선풍에서 서로 뚜렷이 구별되었다. 처리 여부와 무관하게 천연 다이아몬드는 0.5 ppm 이하의 좁은 선풍을 가지는 반면, 합성 다이아몬드는 1.6 ppm 이상의 넓은 선풍을 보여주고 있다(표 2). 이와 같은 넓은 선풍은 다이아몬드의 합성에 사용되는 Co와 Ni 등의 전이금속 촉매가 다이아몬드에 격자결함으로 포함되어 있음을 나타낸다(Alam, 2004). 더불어서, 직경 1mm 내외의 공업용 합성 다이아몬드 결정(AL014)으로부터 얻은 ^{13}C NMR 피크(그림 4e)도 32~38 ppm 부근에서 넓은 선풍으로 얻어졌고, 이는 또한 0.1 mm 크기의 합성 다이아몬드 시료에 대한 최근 문헌의 실험 결과(Williams *et al.*, 2008)와도 매우 유사하다. 크기가 작아지는 경우 내부의 비결정질 영역이 상대적으로 많아지고 또한 결정의 표면적이 증가함으로써 sp^3 -혼성을 가지지 못하는 탄소의 비율이 상대적으로 증가하는 것도 선풍이 넓어지는 추가 요인으로 작용한다. 위와 같은 실험 결과는 합성 다이아몬드의 경우 ^{13}C NMR 피크의 선풍은 다이아몬드 결정의 크기에 상관없이 1.5 ppm 이상으로 넓게 얻어지며, 따라서 합성과 천연 다이아몬드를 구분할 수 있는 중요한 기준으로 사용될 수 있음을 의미한다고 볼 수 있다. 다만, 공업용 합성 다이아몬드(AL014)의 ^{13}C NMR 신호세기는 보석용에 비해 3배 이상으로 높게 얻어졌는데, 이것은 표 2에 제시된 것처럼 공업용 시료가 함유하고 있는 상자기성 전자의 농도가 상대적으로 높기 때문으로 사료된다.

Table 2. ^{13}C NMR and EPR results of the diamonds

| Diamond sample (error range) | NMR results | | | EPR results | | |
|---------------------------------|----------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------|--|--------------|
| | chemical shift (ppm) | signal intensity ^{*a} | linewidth at half height (ppm) | multiplicity | electron spins ^{*b} (g^{-1}) | g value |
| ND118 | ± 0.2 | $\pm 20\%$ | $\pm 5\%$ | - | $\pm 5\%$ | ± 0.0001 |
| TRR20 | 34.7 | 1.0 | N/A | singlet | 3.0×10^{16} | 2.0001 |
| OY101 | 34.7 | 8.2 | 0.2 | singlet | 6.7×10^{15} | 2.0003 |
| SYN2 | 34.7 | 20 | 0.5 | triplet | 3.7×10^{17} | 2.0001 |
| SYN2 | 34.7 | 50 | 1.6 | triplet | 3.9×10^{18} | 1.9992 |
| AL014 | 34.7 | 170 | 1.5 | triplet | 5.1×10^{18} | 2.2239 |

^{*a} Normalized against the NMR intensity of ND118.

^{*b} Measured against the spins ($2.41 \times 10^{21} \text{ g}^{-1}$) in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

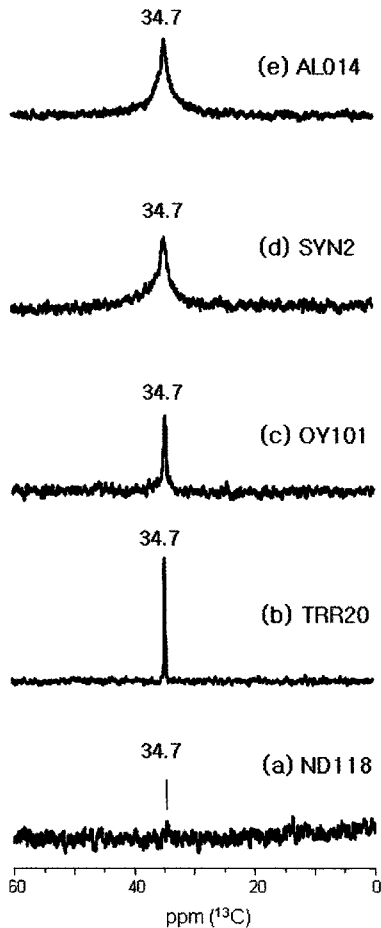


Fig. 4. ^{13}C NMR spectra of various diamonds. All the spectra were acquired for only 100 minutes under the same experimental conditions.

보석용 천연 다이아몬드의 처리방법에 따른 비교

보석용 천연 다이아몬드들 중에서 처리된 것과 처리되지 않은 시료의 ^{13}C NMR 스펙트럼들을 비교해 보면 신호감도에서 큰 차이를 보이는 것으로 나타났다. 전자빔 처리 또는 고온고압 처리된 다이아몬드로부터 얻어진 ^{13}C NMR 스펙트럼 (그림 4b-c)의 피크의 세기는 처리되지 않은 천연 다이아몬드(그림 4a)로부터 얻어진 피크에 비해 8~20배 정도로 높게 얻어졌다(표 2). 자료가 제시되지는 않았지만, 본 연구에서 사용한 것과 동일한 NMR 조건에서 다른 여러 개의 처리되지 않은 천연 다이아몬드에 대한 ^{13}C NMR 실험을 수행한 결과 얻어진 ^{13}C 피크 세기는 ND118에서 얻은 것과 큰 차이가 없었다. 전자빔 조사된 다이아몬드(그림 4b)와 고온고압 처리된 다이아몬드(그림 4c)로부터 얻어진 ^{13}C NMR 스펙트럼을 비교해 보면, 전자에서 보여주는 피크의 선포(0.2 ppm)이 후자(0.5 ppm)에 비해 상대적으로 좁게 얻어졌다. 자료가 제시되지는 않았으나, 동일한 NMR 조건에서 여러 개의 고온고압 처리된 다이아몬드 및 전자빔 처리된 다이아몬드에 대해서 추가 실험을 수행해 본 결과 ^{13}C NMR 피크들의 상대적인 선포가 위와 비슷한 양상을 보였다. 이것은, 표 2에서 제시된 것처럼 고온고압 처리된 다이아몬드가 전자빔 처리된 다이아몬드보다 상대적으로 높은 상자성 전자의 함량을 가지는 때문으로 사료된다.

다이아몬드처럼 핵스핀 이완시간이 매우 긴 경우(Terblanche *et al.*, 2001) ^{13}C NMR의 신호의

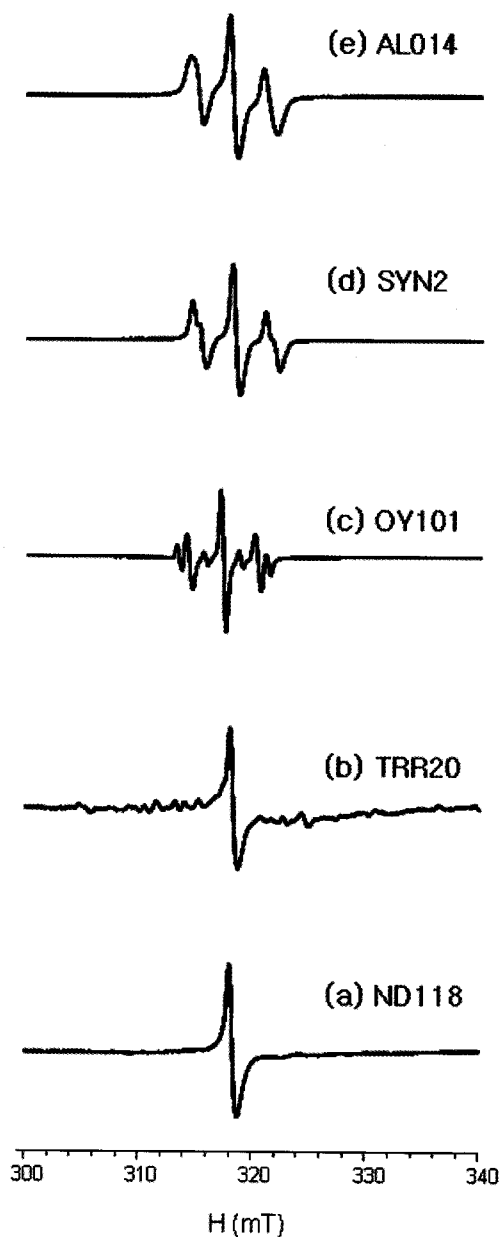


Fig. 5. EPR spectra of various diamonds. The spin concentrations and relevant parameters are listed in Table 2.

세기 및 선폭은 실험반복 시간에 크게 영향을 받는다. 시간적 제약으로 인해 핵스핀 이완시간을 직접 측정할 수는 없었으나 실험반복 시간을 3 sec 또는 300 sec로 달리하며 동일한 실험시간(100분) 동안 ^{13}C NMR 실험을 수행해 보았다.

실험반복 시간 3 sec에서는 처리되지 않은 천연 다이아몬드(ND118)로부터 ^{13}C NMR 신호가 전혀 나타나지 않아 실험이 불가 하였다. 실험반복 시간 300 sec에서는 선폭에 큰 변화는 없었으나 보석용 합성 다이아몬드(SYN2)의 경우 다른 시료들에 대한 상대적 신호의 세기가 표 2에서 제시된 값보다 절반 정도로 낮게 일어졌다. 따라서 실험반복 시간의 영향을 심도 있게 논의하기 위해서는 각 시료의 특성에 맞는 다양한 실험조건(실험반복 시간)에서의 체계적인 추가 연구가 필요하다, 실험반복 시간 30~300 sec를 사용했을 경우 처리된 보석용 다이아몬드는 처리되지 않은 다이아몬드 보다 8~20배 정도의 높은 ^{13}C NMR 신호세기를 보여주었고, 고온고압 처리된 보석용 다이아몬드의 ^{13}C NMR 스펙트럼은 전자빔 처리된 보석용 다이아몬드보다 2배 이상의 넓은 선폭을 가지는 것으로 나타났다.

EPR을 이용한 보석용 천연, 합성, 그리고 처리된 다이아몬드의 비교

그림 5는 다이아몬드 시료들에 대한 EPR 스펙트럼들을 보여주고, 이로부터 얻은 몇몇 중요한 EPR 결과들은 표 2에 제시되어 있다. 다이아몬드 단결정을 사용할 경우 EPR 신호는 외부 자기장에 대한 결정의 상대적 방향에 영향을 받는 것으로 문헌에 보고되고 있다(Smith *et al.*, 1959). 그러나 본 연구에서 다이아몬드 결정의 외부 자기장에 대한 상대적 방향을 45° 간격으로 달리하면서 실험을 수행해 본 결과 EPR 스펙트럼에 주목할 만한 변화는 없었다. 이것은 다이아몬드 시료 중에 다양한 종류의 결함들이 공존하고 있기 때문일 것으로 사료된다(Loubser and Wright, 1973). 각 다이아몬드 시료에 포함되어 있는 상자기성 전자의 농도를 구한 결과가 표 2에 제시되어 있다. 보석용 합성 다이아몬드의 시료에 포함되어 있는 상자기성 전자의 농도가 고온고압 처리된 다이아몬드에 비해서는 10배 이상, 처리되지 않은 천연 시료에 비해서는 100배 이상 높은 것으로 나타났다. 이러한 상자기성 전자들의 대부분은 합성에 사용되는 촉매에서 기인하는 것으로 설명되며, 문헌에 제시된 값들과 일치한다(Woods *et al.*, 1990).

그림 1에 제시된 상자기성 질소결함 모델로 제한하여 설명한다면, 처리되지 않은 천연(그림 5a)

그리고 전자빔 처리된 천연(그림 5b) 다이아몬드는 단일선을 나타내므로 P2 결함을 많이 함유하고, 고온고압 처리된 천연(그림 5c) 그리고 보석용 합성(그림 5d) 다이아몬드는 삼중선을 나타내므로 주로 P1 결함을 많이 내포하고 있을 것으로 여겨진다(Terblanche *et al.*, 2001). EPR 피크의 중심 위치를 이용하여 상자기성 전자의 g 값들을 구해보면, 보석용 천연 다이아몬드들은 처리여부에 상관없이 그 값들이 서로 매우 비슷하게 얻어지고 분헌 값과 일치한다(표 2; Smith *et al.*, 1959). 반면, 보석용 합성 다이아몬드에서 얻은 g 값은 1.9992로 다른 값들과의 차이가 실험 오차 범위(± 0.0001)를 벗어난다. 또한, 공업용 다이아몬드 결정(AL014)의 g 값도 매우 다르게 얻어졌는데(표 2) 이것은 합성에 사용되는 전이금속 촉매의 영향 때문으로 사료된다(Loubser and Wright, 1973). 고온고압 처리된 다이아몬드는 처리되지 않은 다이아몬드 또는 전자빔 처리된 다이아몬드에 비해 10배 이상의 상자기성 전자를 함유하고 있는 것으로 얻어졌다. 추가로 다른 여러 개의 고온고압 처리된 다이아몬드 시료들을 조사해 본 결과 처리되지 않은 천연 또는 전자빔 처리된 다른 다이아몬드에 비해 항상 5배 이상의 상자기성 전자가 검출되었다. 이것은 여러 문헌에서 제안되고 있는 것처럼, 대부분의 천연다이아몬드가 지각 상부맨틀의 매우 한정된 부분, 지하 140~190 km 사이 압력 35~65 kbar, 온도 800~1300 °C 정도의 조건에서 생성되는 반면, 고온고압 처리에는 보통 1600~1800 °C 정도의 높은 온도가 사용되기 때문에 안정화된 다이아몬드 격자에 균열을 초래하여, 보통 쌍으로 많이 존재하는 질소가 분열하며 상자기성 전자를 생성한 결과로 보여진다(Collins *et al.*, 2000). 전자빔 조사된 다이아몬드로부터 얻은 EPR 스펙트럼(그림 5b)은 중심 피크 좌우로 여러 개의 작은 피크들을 보여주고 있다. 이것은, 높은 에너지의 전자빔을 조사하면서 생긴 탄소 공극 주변으로 서로 환경이 다른 다양한 상자기성 전자들이 생겨났음을 나타낸다(Loubser and Wright, 1973).

¹³C NMR과 EPR 신호세기의 상관성

표 2에 제시된 자료를 이용해 다이아몬드 시료가 포함하고 있는 상자기성 전자의 농도와 ¹³C NMR 피크의 세기를 서로 비교해 보면, 문헌에

보고되는 것처럼 대체로 전자 농도에 비례해서 ¹³C NMR 피크 세기가 증가하는 것으로 얻어졌다(Terblanche *et al.*, 2001). 하지만 예외적으로, 전자빔 처리된 다이아몬드(TRR20)의 경우에는 처리되지 않은 천연 다이아몬드보다 함유하고 있는 상자기성 전자의 농도는 낮지만 ¹³C NMR 피크의 세기는 오히려 높은 것으로 얻어졌다. 일반적으로 다이아몬드의 핵스핀 격자 이완 시간(T₁)은 두 가지 요인에 의해 결정되어진다(Shabanoba, 1998). 이를 식으로 표현하면 다음과 같다.

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_1^{iat}} + \frac{1}{T_1^{imp}} \quad (1)$$

여기서 T₁^{iat}는 스핀- $\frac{1}{2}$ 핵들(¹³C)에서 핵의 쌍극자-쌍극자 상호작용에 의해 결정되어지는 스핀 격자 이완의 격자 성분이며 T₁^{imp}은 ¹³C 핵이 상자기 센터들과 상호작용에 의해 결정되어지는 스핀 격자 이완시간의 불순물 성분이다. 즉, 다이아몬드에서 핵스핀 격자 이완 현상은 격자 진동을 매개로 하는 인접하는 ¹³C 핵 스핀과의 상호작용, 또는 불순물로 상존하는 질소와 같은 상자기 원소 등과의 상호작용에 기인한다. 본 연구에서 처럼 동일한 실험 반복시간(30 sec)을 사용할 경우 ¹³C NMR 피크의 세기는 주로 T₁에 의해서 결정된다. 그리고 식 (1)에서 격자 성분에 해당하는 스핀 격자 이완 시간은 아주 미미하기 때문에 일반적으로 다이아몬드에서 ¹³C NMR 피크의 세기는 대개 상자기 불순물의 농도에 의해 결정되는 것으로 알려져 있다(Shabanova *et al.*, 1998). 즉, 표 2에서 보여주는 것처럼 합성 다이아몬드는 제조 공정상의 특성으로 인해 상자기 원소와 같은 불순물의 농도가 높아 ¹³C NMR 피크의 세기가 상대적으로 높은 반면, 천연 보석질의 다이아몬드에서는 상자기성 전자 불순물의 농도가 낮아 피크의 세기가 작다. 하지만, 전자빔 처리된 다이아몬드와 같은 경우는 다이아몬드 격자에 탄소 격자 결함이 많이 생겨나기 때문에, 핵스핀 격자 이완 시간(T₁)이나 ¹³C NMR 피크의 세기를 결정하는데 격자 성분(T₁^{iat})도 점차 중요하게 고려해야 할 요소임을 알 수 있다.

결론

다양한 출처의 보석용 다이아몬드에 대한 ¹³C

NMR과 EPR 실험을 수행하였다. ^{13}C NMR 실험을 통해 천연과 합성의 차이, 그리고 천연 다이아몬드 중에서도 처리된 것과 그렇지 않은 것들을 구별해 낼 수 있는 기준을 마련하였다. 우선, 천연과 합성 다이아몬드는 ^{13}C NMR 피크의 선폭에서 비교적 뚜렷이 구분되었고, 천연 다이아몬드들 사이의 처리여부 및 처리방법에서 오는 차이들도 ^{13}C NMR 스펙트럼을 자세히 분석함으로써 구별해 낼 수 있는 가능성을 확인하였다. EPR 분석을 통해 얻은 각 다이아몬드 시료들이 내포하고 있는 상자기성 전자의 농도와 ^{13}C NMR 신호를 비교해 본 결과 ^{13}C NMR 피크의 세기가 대체로 시료가 함유하고 있는 상자기성 전자 농도에 비례해서 증가하는 것으로 얻어졌다. 전자빔 처리된 다이아몬드 시료의 경우 이 경향성에서 벗어나 있었고 그 이유를 고찰해 보았다.

사 사

본 연구는 한국기초과학지원연구원의 지원(N28088)을 받아서 수행되었다. EPR 실험에 많은 도움을 주신 경북대학교 화학과 조장훈 박사께 깊이 감사드립니다.

참고문헌

- Alam, T.M. (2004) Solid-state ^{13}C magic angle spinning NMR spectroscopy characterization of particle size structural variations in synthetic nanodiamonds. *Mater. Chem. Phys.*, 85, 310-315.
- Collins, A.T. (1999) Things we still don't know about optical centers in diamond. *Diamond and Relat. Mater.*, 8, 1455-1462.
- Collins, A.T., Kanda, H., and Kitawaki, H. (2000) Colour changes produced in natural brown diamonds by high-pressure, high-temperature treatment. *Diamond and Relat. Mater.*, 9, 113-122.
- Deljanin, B., Simic, D., Zaitsev, A., Chapman, J., Dobrinets, I., Widemann, A., Del Re, N., Middleton, T., Deljanin, E., and De, Stefano A. (2008) Characterization of pink diamonds of different origin: natural (Argyle, non-Argyle), irradiated and annealed, treated with multi-process, coated and synthetic. *Diamond Relat. Mater.*, 17, 1169-1178.
- De Weerd, F. and Collins, A.T. (2008) Determination of the C defect concentration in HPHT annealed type IaA diamond from UV-VIS absorption spectra. *Diamond Relat. Mater.*, 17, 171-173.
- Duijvestijin, M.J., Van Der Lugt, C., Smidt, J., Wind, R.A., Zilm, K.W., and Staplin, D.C. (1983) ^{13}C NMR spectroscopy in diamonds using dynamic nuclear polarization. *Chem. Phys. Lett.*, 102, 25.
- Kim, J.R., Jang, Y.D., Shon, S.H., Kim, J.G., and Kim, J.J. (2007a) Application of NMR on study of natural and synthetic diamonds. *J. Miner. Soc. Korea*, 20(2), 97-102.
- Kim, J.R., Jang, Y.D., Shon, S.H., Kim, S.H., Lim, Y.W., Kim, J.G., and Kim, J.J. (2007b) Application of FTIR on study of natural, synthetic and irradiated diamonds. *J. Miner. Soc. Korea*, 20(3), 175-180.
- Kim, Y.-C. and Kim, P.-C. (2003) A study on the identification of HPHT diamond by the photoluminescence. *J. Korean Crystal Growth and Crystal Technology*, 13(1), 31-35.
- Lim, H., Park, S., Cheong, H., Choi, H.-M., and Kim, Y.C. (2006) Photoluminescence of natural diamonds. *J. Korean Phys. Soc.*, 48(6), 1556-1559.
- Loubser, J.H.N. and Wright, A.C.J. (1973) A singly ionized N-C-N center in diamond. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 6, 1129-1141.
- Shabanova, E., Schaumburg, K., and Sellschop, J.P.F. (1998) ^{13}C NMR investigations of spin-lattice relaxation in 99% ^{13}C -enriched diamonds. *J. Magn. Reson.*, 130, 8-17.
- Smith, W.V., Sorokin, P.P., Celles, I.L., and Lasher, G.J. (1959) Electron-spin resonance of nitrogen donors in diamond. *Phys. Rev.*, 115(6), 1546-1552.
- Terblanche, C.J., Reynhardt, E.C., and van Wyk, J.A. (2001) ^{13}C spin-lattice relaxation in natural diamond: Zeeman relaxation at 4.7 T and 300 K due to fixed paramagnetic nitrogen defects. *Solid St. Nucl. Magn. Reson.*, 20, 1-22.
- Williams, O.A., Nesladek, M., Daenen, M., Michaelson, S., Hoffman, A., Osawa, E., Haenen, K., and Jackman, R.B. (2008) Growth, electronic properties and applications of nanodiamond. *Diamond and Relat. Mater.*, 17, 1080-1088.
- Woods, G.S., van Wyk, J.A., and Collins, A.T. (1990) The nitrogen content of type Ib synthetic diamond. *Phil. Mag.*, 62, 589-595.

접수일(2008년 12월 1일), 수정일(1차 : 2008년 12월 16일, 2차 : 2008년 12월 19일), 게재확정일(2008년 12월 19일)