

NMR을 이용한 천연 및 합성 다이아몬드의 특성 분석 연구

Application of NMR on the Study of Natural and Synthetic Diamonds

김 종 랑 (Jong Rang Kim)¹ · 장 윤 득 (Yun Deuk Jang)^{1*} · 손 수 학 (Shoo Hack Shon)¹ ·
김 종 근 (Jong Gun Kim)² · 김 정 진 (Jeong Jin Kim)³

¹경북대학교 자연과학대학 지질학과

Department of Geology, Kyungpook National University, Daegu, Korea

²대구산업정보대학 보석감정학과

Department of Gemology, Daegu Polytechnic College, Daegu, Korea

³안동대학교 지구환경과학과

Department of Earth & Environmental Sciences, Andong National University, Andong, 760-749, Korea

요약: 보석질 천연 다이아몬드와 합성 다이아몬드의 ¹⁵N와 ¹³C에 대하여 다양한 스핀 이완 시간과 반복 시간을 적용한 NMR 실험을 수행하였다. ¹³C에 대해서는 보석질 천연 다이아몬드는 실험 반복 시간이 30초에서 34.1 ppm의 미약한 신호를 얻었으며 합성 다이아몬드에서는 실험 반복 간격이 0.5초에서부터 34.2 ppm의 신호를 얻었으며 실험 반복 시간이 50초에서는 더 뚜렷한 34.7 ppm의 신호를 얻을 수 있었다. 천연 및 합성 다이아몬드의 극히 낮은 함량에 기인하여 ¹⁵N는 NMR 신호가 감지되지 않았다. 천연 다이아몬드와 합성 다이아몬드의 이완 시간과 불순물의 성분 함량은 서로 밀접한 관련성이 있음을 확인하였으나 ¹³C의 NMR 특성의 유사성으로 신호의 강약의 차이를 제외하고는 천연 혹은 합성 여부의 구별은 가능하지 않았다.

주요어: 다이아몬드, NMR, 스핀 이완 시간, 실험 반복 시간, ¹³C, ¹⁵N

ABSTRACT: NMR experiments with various pulse repetition delay time were carried out for the ¹⁵N and ¹³C of a natural gem diamond and synthetic diamonds. The natural gem diamond had a weak ¹³C peak at 34.1ppm when 30 second pulse repetition delay time was applied. Similar but more prominent ¹³C peaks were observed at 34.2 ppm with 0.5 second pulse repetition delay time and at 34.7 ppm with 50 second pulse repetition delay time for the synthetic diamonds. Any meaningful ¹⁵N peak was not observed for either natural or synthetic diamonds due to extremely low content of the ¹⁵N. Significant relationship was observed between relative spin-lattice relaxation times we estimated and the content of impurities. however, it was not possible to distinguish natural diamond from synthetic diamonds due to very similar characteristics of their ¹³C NMR signals except relative spin-lattice relaxation times.

Key words: diamond, NMR, spin-lattice relaxation time, impurity, ¹³C, ¹⁵N

*교신저자: jangyd@knu.ac.kr

서 론

천연 보석과 같은 화학성분과 외관을 가진 합성보석의 눈부신 기술 발달로 많은 경우 기존의 감별법(굴절율, 비중, 경도, 색깔, 분산 측정법, XRD 등)으로 천연, 합성보석의 구별이 어렵게 되었다. 따라서 화학구조 및 미세한 차이에 관련된 정보를 제공하는 진보된 분석 기법들을 이용하는 FTIR 분광(Dyer *et al.*, 1965), Raman 분광(Philip *et al.*, 2004), ESR 분광, 포토루미네선스 분광법(James *et al.*, 2002) NMR 분광 등이 보석특성과악에 필요하게 되었고 합성 보석의 발달과 더불어 이들 분광법을 이용한 보석특성과악 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중에서 핵 자기 공명법(NMR: nuclear magnetic resonance)은 원자핵이 가지고 있는 자기 모멘트에 자기장을 가하여 Zeeman분리를 유도하고, 전자기파를 입사시켜 이 에너지 준위 사이에 전이를 일으키는 공명 현상을 이용하여 물질의 구조적 정보 등 다양한 정보를 얻는 분석법(조성호, 1985)이다. 이러한 NMR은 비파괴 분석법으로 정밀한 연마 표면을 요구하지도 않을 뿐 아니라 특정축이나 표면의 방향도 요구되지 않으며(Newman, 1991) XRD 등 기존의 방법에 비하여 보다 미세적인 구조 특성에 적용될 수 있는 특성을 가지고 있다. 여러 종류의 원소들의 복합체로 구성된 규산염 광물질에 비하여 구성성분과 결합구조가 복잡하지 않은 다이아몬드는 비교적 넓은 범위의 스핀 이완 시간(spin-lattice relaxation times)을 가지는데(표 1), 다이아몬드의 특징적인 스핀 이완 시간 현상은 외부자장의 영향에 기인하는 격자 진동이나, 인접하는 ^{13}C 핵 또는 불순물로 상존하는 질소와 같은 쌍자기 원소 등과의 상호작용으로 생성된 에너지 준위차의 발생에 기인한다(Shabanova *et al.*, 1998). 특히 ^{13}C 이 풍부한 다이아몬드 구조의 NMR 연구들이 최근 흥미가 되고 있는데(Schaumburg *et al.*, 2004) 천연의 다이아몬드가 거의 대부분 ^{12}C 로 구성되어 있는 반면 합성 다이아몬드는 상대적으로 ^{13}C 의 함량이 높으며 특히 ^{13}C 의 함량이 높을수록 경도가 증가할 것이라는 추측을 뒷받침하는 연구결과(John *et al.*, 1991)들이 나오고 있다. 따라서 표 1에서 불순물이 적은 pure synthetic diamond를 제외하고 대부분의 합성 다이아몬드는

제조 공정상의 특성에 기인되는 ^{13}C 의 높은 비율과 N와 같은 불순물의 농도가 높아 스핀 이완 시간은 짧은데 비하여 천연 다이아몬드는 일반적으로 낮은 ^{13}C 비율과 N와 같은 불순물의 농도가 낮아 스핀 이완 시간이 비교적 길다. 특히 N와 같은 불순물의 농도가 낮은 천연 보석질 다이아몬드는 상당히 긴 스핀 이완 시간을 가지고 있다. 다이아몬드에서 핵 스핀 이완 시간(T_1)은 2가지 요소(격자, 불순물)에 의해 주로 결정되어진다(Shabanova *et al.*, 1997, Schaumburg *et al.*, 1994). 그러나 Waller의 이론에 의하면 스핀 이완 시간의 요소 중의 하나인 격자는 아주 미미해서 별다른 영향을 미치지 않는다(Abragam, 1970). 그러나 불순물의 성분이 많으면 스핀 이완 시간에 큰 변수로 작용한다(Schaumburg *et al.*, 1994). 이는 표 1에서의 기존연구들과 잘 일치하는 경향을 보여주고 있다. 따라서 본 논문에서 연구하고자 하는 천연과 합성 다이아몬드의 스핀 이완 시간과 관련된 실험 반복 시간에 관한 실험에서 비교적 불순물이 적은 보석질 천연 다이아몬드와 질소의 불순물이 비교적 많은 합성 다이아몬드의 결과가 추측되어진다. 반면 NMR을 이용한 천연 다이아몬드와 합성 다이아몬드의 C와 N 원자의 미세적인 구조 차이에 관한 기존 연구는 알려진 바가 없는 것으로 조사결과 나타났으므로 이에 대한 가능성을 알아보고자 하는 실험을 본 연구에서 실시하여 NMR 기법의 보석학적 적용 가능성을 검토하고자 한다.

시 료

천연 보석질 다이아몬드시료는 FTIR 분광법에 의해 Type IaA와 Type IaB의 요소를 모두 가진 Type IaAB로 판명된 비교적 질소의 성분을 많이 함유한 약 3 mm의 단결정이며 칼라등급은 fancy brown이고 투명도(clarity)는 SI2등급의 0.125캐럿(0.025 g) 다이아몬드를 사용하였다. 합성 다이아몬드시료는 일진 주식회사에서 생산한 합성 다이아몬드로 FTIR 분광법에 의해 Type Ib으로 판명된 약 0.5~0.8 mm의 펠리사이즈의 Yellow칼라등급으로서 0.0733 g을 시료로 사용하였다(그림 1). 실험에 적합한 대표적 시료는 경북대학교 지질학과의 다이아몬드 연구그룹에서 소장하고 있는 연구시료들

Table 1. Spin-Lattice relaxation times in natural and synthetic diamonds

Sample	¹³ C abundance	T1	Reference
Gem diamond	Natural	3.5 days	Henrichs <i>et al.</i> , 1984
Pure Synthetic diamond	99%	5 hours	Schaumburg <i>et al.</i> , 1994
Natural diamond	Natural	2 hours	Diujvestijin <i>et al.</i> , 1983
Natural diamond	Natural	300 s	Zhou <i>et al.</i> , 1994
Synthetic diamond	Natural	220 s	Diujvestijin <i>et al.</i> , 1983
Synthetic diamond	Natural	1 s	Henrichs <i>et al.</i> , 1984

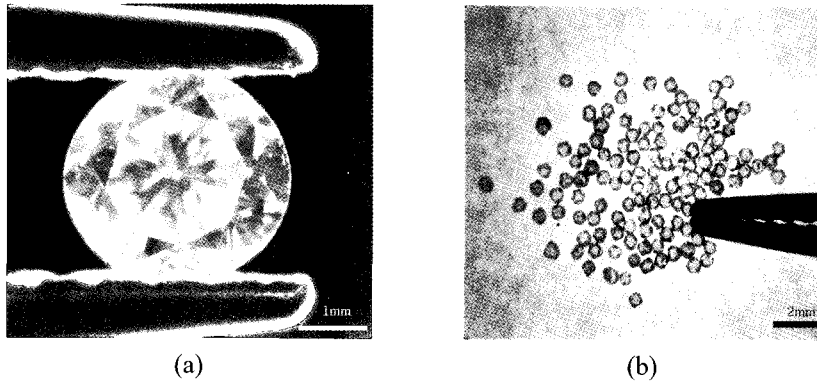


Fig. 1. (a) Natural (left) and (b) synthetic (right) diamonds used for NMR test.

Table 2. Delay time and scan number of ¹³C and ¹⁵N NMR for natural and synthetic diamonds

	Delay time	Number of scan
Natural Gem diamond	1 sec	200,000 (c. 55 h)
¹⁵ N Synthetic diamond	1 sec	32,000 (c. 9 h)
blank test*	1 sec	2,300 (c. 40 min)
Natural Gem diamond	1 sec	10,000 (c. 2.8 h)
	30 sec	4,000 (c. 33 h)
¹³ C blank test*	1 sec	3,400 (c. 1 h)
	0.5 sec	16,000 (c. 2.5 h)
Synthetic diamond	50 sec	2,000 (c. 28 h)
blank test*	0.5 sec	16,000 (c. 2.5 h)

*blank samples were prepared with filling a rotor with Al₂O₃ powder only.

중에서 선택하였다.

실험방법 및 조건

NMR 분광실험에 사용된 기기는 한국기초과

학지원연구원 대구센터의 double-resonance (1H-X) MAS probe가 장착된 Bruker 400MHz (9.4T) spectrometer이며 공명 주파수는 ¹³C와 ¹⁵N에 대하여 각각 100.6 MHz와 40.5 MHz로 2시간에서 60시간에 걸쳐 분석을 수행하였다(Table 2). 세립질 합성 다이아몬드는 Al₂O₃ 충전제를 이용하여 4 mm의 rotor에 장착하고 단결정의 천연 다이아몬드는 Al₂O₃ 충전제를 사용하여 7 mm rotor에 장착하였다. 시료 회전 속도(sample spinning frequency)는 두 샘플 모두 5 kHz를 적용하였고 여기 펄스(90° excitation pulses)의 길이는 ¹³C와 ¹⁵N NMR 실험 모두 3.0 μs였다. 실험 반복 시간은 0.5~50초이며 화학적 이동값의 표준물질로는 TMS (0 ppm)과 [¹⁵N] Glycine (11.59 ppm)을 ¹³C와 ¹⁵N NMR 실험에 각각 사용하였다.

실험 결과 및 특성 분석 적용 가능성

다이아몬드에 불순물로 존재하는 질소의 구조를 파악하기 위하여 보석질 천연 다이아몬드

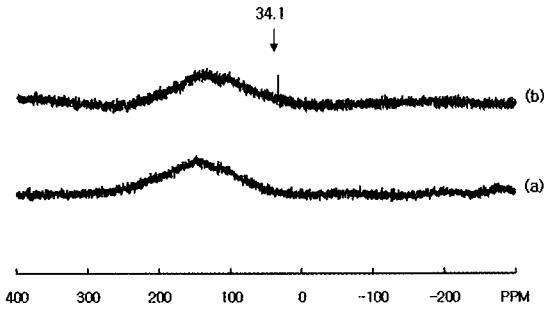


Fig. 2. ^{13}C NMR spectra of natural diamond acquired with (a) pulse repetition delays of 1 second and number of scans of 3400, (b) pulse repetition delays of 30 second and number of scans of 4000.

와 합성 다이아몬드에서 ^{15}N 를 대상으로 최대 60시간에 걸쳐서 NMR 분석을 수행하였으나 ^{15}N 에 대한 peak를 얻을 수가 없었다. 이와 같은 결과는 자연 상태에서 존재하는 질소의 약 99.9%는 ^{14}N 의 상태로 존재하고 0.1% 정도만이 ^{15}N 의 상태로 존재하는 질소 동위 원소 분포 특성과 다이아몬드에 포함되는 질소는 불순물로 아주 소량으로 존재하여 NMR 피크를 만드는 ^{15}N 의 양이 너무 미미하기 때문이거나 적은 ^{15}N 의 함량에 비해 실험 반복 시간이 충분하지 못한 것이 아닌가 추측된다. 따라서 차후 연구에서, ^{14}N 는 사중극자로서 감도가 낮아서 고자장이 필요하며 주파수가 ^{15}N 보다 아주 낮기 때문에 이에 맞는 특수 장비가 설치된 NMR 기기에서 ^{15}N 보다 함량이 많은 ^{14}N 를 대상으로 충분한 실험 반복 시간을 주어 NMR 실험을 수행해야 할 것으로 사료된다. 또는 본 연구에서 사용한 400 MHz (9.4T) spectrometer보다 진보된 고자장 NMR (600 MHz)을 사용하여 특히 사중극 핵들의 이차 사중극 상호작용에 의해 넓어진 선폭을 줄여 분해능을 높이고, 저자장에서 신호를 감지하지 못해 수행할 수 없었던 핵종의 실험이 가능한 장점을 이용한다면 고자장 NMR에서는 미약하나마 ^{15}N 의 peak가 감지될 것으로 추측된다. ^{13}C 에 대한 NMR 실험은 보석질 천연 다이아몬드와 합성 다이아몬드에 대하여 각각 수행하였다. 본 실험에서 사용한 보석질 천연 다이아몬드 시료는 약 100여 점의 보석질 천연 다이아몬드 중에서 가장 빈번하게 관찰되는 Type aAB로서 2개 내지 4개의 질소가 집합

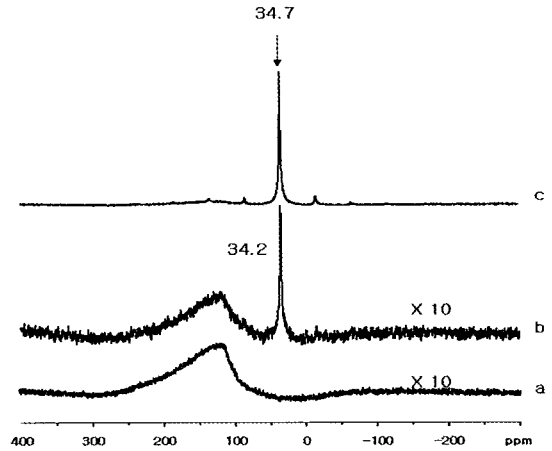


Fig. 3. ^{13}C NMR spectra of blank samples acquired with (a) pulse repetition delays of 0.5 second and number of scans of 1,600 and ^{13}C NMR spectra of synthetic diamonds acquired with (b) pulse repetition delays of 0.5 second and number of scans of 1,6000 (c) pulse repetition delays of 50 second and number of scans of 2000.

체(Dyer, 1965)로 탄소격자 주위에 존재하고 있다. 본 연구에서는 보석질 천연 다이아몬드 시료를 표 1의 pure synthetic diamond에 적용한 같은 pulse repetition delay time과 같은 값인 30 초(표 2)를 사용하였을 때 ^{13}C 에 대한 NMR 신호를 얻을 수 있는데 blank spectrum (rotor에 Al_2O_3 만 채워서 얻은 spectrum)에서 나타나지 않았던 34.1 ppm의 미세한 peak가 나타났다(그림 2). 높은 ^{13}C 함량에 의하여 뚜렷한 피크 신호가 예상되는 합성 다이아몬드의 ^{13}C NMR은 천연 다이아몬드보다 현저히 짧은 0.5초의 실험 반복 시간의 조건으로 먼저 실험을 실시하였다. 실험 결과(그림. 3) 천연다이아몬드에 비하여 현저하게 짧은 실험 반복 간격에도 34.2 ppm에서 크고 뚜렷한 신호가 나타났다. 실험 반복 시간과 스핀 이완 시간과의 관계에 따라 천연다이아몬드보다 ^{13}C 의 함량과 불순물의 농도가 높은 합성 다이아몬드에서 스핀 이완 시간이 짧은 것임을 추측할 수 있다. 두 번째 합성 다이아몬드 NMR 실험에서는 실험 반복 횟수를 줄이고 실험 반복 시간을 50초로 늘여서 수행한 결과, 0.5초로 수행한 실험보다 더욱 선명하고 확실한 신호가 34.7 ppm에서 나타났다(그림 3). 화학적 이동값은 실험 반복 간격이 0.5초 일 때

34.2 ppm이 나타나고 50초 일 때 34.7 ppm로 이러한 작은 차이는 실험 상에서 생기는 오차 범위 내에 속하는 것으로 간주되나 이러한 미미한 차이가 탄소 원자 구조의 미세한 차이를 나타내는 것인지는 차후 더 연구를 해야 할 것으로 사료된다. 또한 실험 반복 시간이 충분할수록 더욱 선명한 실험 결과를 얻을 수 있음을 확인하였으며, 이는 곧 스핀 이완 시간이 길다는 것을 의미한다. 본 실험에서 실시한 N의 NMR 실험결과에 참고하여 차후의 실험에 도움이 될 것으로 예상된다. 이와 같이 실험 반복 횟수가 줄어들었음에도 불구하고 실험 반복 시간을 좀 더 길게 했을 때 신호가 더 잘 나타난다는 사실은 스핀 이완 시간이 다이아몬드 구조 분석에서 중요한 요소라는 사실을 확인할 수 있었다. 스핀-격자 과정은 자장의 방향에서 일어나는 이완 현상으로 스핀이 주위(격자)에 열에너지로 에너지를 전달함으로써 에너지를 잃는데 스핀-격자 이완 시간(T1)이 짧으면 스핀과 격자 사이에 에너지를 주고받음이 용이하다는 뜻이고 스핀-격자 이완 시간이 길면 에너지 이동이 용이하지 않다고 추론할 수 있다(조성호, 1985). 불순물의 성분에 많은 영향을 받는 다이아몬드에서 격자 사이의 불순물이 비교적 적은 천연의 보석질 다이아몬드에서는 에너지의 주고 받음이 용이하지 않아서 스핀 이완 시간과 비례 관계에 있는 실험 반복 시간(30초)이 합성 다이아몬드 실험 반복 시간(0.5초)보다 많음에도 불구하고 약한 피크를 나타내었다. 반면 천연에 비해 격자 사이에 불순물이 많은 고온 고압하에서 형성된 Type Ib의 합성 다이아몬드는 에너지의 주고 받음이 용이해 짧은 시간에도 불구하고 높고 뚜렷한 피크 양상을 보여준다. 이는 Schaumburg 등(1994)과의 연구와도 잘 일치된다. 천연질 보석 다이아몬드에서 나타난 34.1 ppm 신호는 합성 다이아몬드에서 나타난 34.2 ppm과 34.7 ppm과 거의 유사한 위치에 나타나기 때문에 ^{13}C NMR 실험에서 피크의 위치로는 천연과 합성을 구별하기가 힘들 것으로 사료되나 같은 실험 반복 시간을 실시했을 때 천연과 합성 다이아몬드의 피크에서 강약의 차이로는 뚜렷이 구별될 것으로 추측된다.

결 론

보석질 천연 다이아몬드와 합성 다이아몬드 시료에 대하여 NMR 실험을 통하여 특성파악 및 천연과 합성 다이아몬드의 구별 가능성을 알아 본 결과 다음과 같았다. 먼저 질소에 관한 NMR 실험에서는 보석질 천연 다이아몬드와 합성 다이아몬드 모두 ^{15}N 의 peak가 감지되지 않았다. 이는 ^{15}N 는 다이아몬드 내에 소량의 불순물로 존재하는 질소 중에서도 약 1/1000의 함량으로 본 실험에 사용된 NMR 기기로서는 이 ^{15}N 의 peak를 감지할 수 없어 사중극자인 ^{14}N 를 탐지할 수 있는 고자장의 NMR 기기를 이용하거나 실험 반복 시간이 충분히 주어져야 할 것으로 사료된다. 탄소에 관한 NMR 실험에서는 보석질 천연 다이아몬드와 합성 다이아몬드 모두 ^{13}C 에 대한 NMR 신호를 얻을 수 있었다. 보석질 천연 다이아몬드는 실험 반복 시간이 30초에서 34.1 ppm 신호가 감지되었으며 합성 다이아몬드에서는 실험 반복 시간이 0.5초 일 때 34.2 ppm, 실험 반복 시간이 50초 일 때 34.7 ppm의 보다 뚜렷한 신호를 얻을 수 있었다. 고온 고압하에서 생성된 합성 다이아몬드가 천연 다이아몬드에 비해 ^{13}C 의 NMR 반응 정도가 용이한데 실험에 사용된 천연 다이아몬드는 보석질로서 불순물의 농도가 비교적 낮고 천연에서 형성되어 ^{13}C 가 상대적으로 낮아 NMR 반응 정도가 낮다. 천연 다이아몬드와 합성 다이아몬드의 ^{13}C NMR 피크가 감지되는 범위가 거의 유사하므로 ^{13}C NMR 신호를 이용한 합성 다이아몬드와 천연 다이아몬드를 구별하는 가능성은 현재로서는 어려워 보인다. 그러나 차후 같은 실험 반복 시간에 다양한 시료의 다이아몬드에 대한 NMR 신호의 강약을 비교한다면 합성과 천연의 다이아몬드를 구별할 수 있는 기준을 세울 수 있을 것으로 예상된다.

감사의 글

본 논문의 질적 향상에 좋은 조언을 해주신 심사위원과 경북대학교 김영규 교수께 진심으로 감사를 드립니다. 본 연구는 원자력연구기반확충사업(전자빔조사에 의한 보석광물의 가치 향상에 대한 연구)의 지원을 받아서 수행되었다. NMR 분광법에 대한 아낌없는 조언과 격려를 해주시고 NMR 실험을 도와주신

한국기초과학지원연구원의 한옥희 부장님, 백윤기 박사님, 김선하 연구원에게 감사사를 드린다.

참 고 문 헌

- 조성호 (1985) 자기공명방법, 민음사, p315.
- Abragam A. and Bleaney B. (1970) *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Clarendon Press, Oxford.
- Diijvestijin, 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.
- Dyer, H.B., Raal, F.A., Du Preez L. and Loubser J.H. (1965a) Optical absorption features associated with paramagnetic nitrogen in diamond. *Phil. Mag.*, 11, 763.
- Henrichs, P.M., Cofield, M.L., Young, R.H. and Hewitt, J.M. (1984) Nuclear spin-lattice relaxation via paramagnetic centers in solids. ^{13}C NMR of diamonds. *Magn.*, 58, 85.
- James, E.S., Reza, A. and Carter, C. (2002) Gemesis laboratory - created diamonds. *Gems & Gemology.*, 38, 4, p.301-309.
- John I.K. and Robert C.K. (1991) GE synthesizes large Carbon-13 diamond. *Gems & Gemolgy.*, 27, 4, p.254-255.
- Kirkpatrick, R.J. (1988) MAS-NMR spectroscopy of minerals and glasses. In: Hawthorne, F.C. (Eds.) *Spectroscopic methods in Mineralogy and Geology* (ed. F.C. Hawthorne) *Reviews in Mineralogy*. 18, Mineral. Soc. Am., 341-403
- Newman, A. (1991) Between a rock and a magnetic field: Geological Exploit NMR. *Anal. Chem.*, 63, 8, p.467-471.
- Philip M.M., Simon C.L., Andy J.T., Samantha J.Q., David J.F. and Michael J.C., (2004) Identification of Synthetic Diamond Grown Using Chemical Vapor Deposition(CVD)., *Gems & Gemology*, 40, 1, p.2-25.
- Shabanova, E., Schaumburg, K. and Sellschop, J.P.F. (1998) ^{13}C NMR Investigations of Spin-Lattice Relaxation in 99% ^{13}C -Enriched Diamonds. *Jour. Magn. Reson.*, 130, p.8-17.
- Schaumburg, K., Shabanova, E., Sellschop, J.P.F. and Anthony, T. (1994) Longitudinal and rotating spin-lattice relaxation in ^{13}C -enriched diamonds. *Solid State Commun.*, 91, 9, p.735-739.
- Zhou, J., Li, L., Hu, H., Yang, B., Dan, Z., Qiu, J., Guo, J., Chen, F. and Ye, C. (1994) Study of natural diamonds by dynamic nuclear polarization-enhanced ^{13}C nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Solid State NMR.*, 3, 339.

2007년 5월 7일 원고접수, 2007년 6월 15일 게재승인.