00

Об оценке калибровочной константы поглощения инфракрасного излучения дефектами N_3VH в алмазе (Комментарии к статье С.Н. Шилобреевой и др. „Водородные дефекты в алмазах: исследование и определение содержания N_3VH с использованием масс-спектрометрии вторичных ионов и инфракрасной спектроскопии “, Оптика и спектроскопия, том 133, выпуск 6, 2025)

© В.Б. Поляков, Ф.В. Каминский

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
Москва, Россия

e-mail: polyakov@geokhi.ru

Поступила в редакцию 28.12.2025 г.
В окончательной редакции 02.07.2026 г.
Принята к публикации 02.07.2026 г.

Критически проанализированы оценки калибровочной константы линии $3107\,cm^{-1}$, обусловленной дефектом N_3VH в алмазе. Показано, что концентрация примеси химического элемента [E], обусловленная дефектом D, и S_ν — интегральная интенсивность ИК-линии поглощения на частоте ν, вызванная этим дефектом, удовлетворяют неравенству $[E] \geq nC_DS_\nu$, где C_D — калибровочная константа для дефекта D, а n — число атомов элемента [E], формирующих дефект D. В соответствии с этим неравенством в координатной плоскости [E] *vs* S_ν физически допустимые значения [E] и S_ν лежат выше или на прямой линии, проходящей через начало координат с наклоном nC_D. В случае дефекта N_3VH в алмазе и линии ИК-поглощения на частоте $3107\,cm^{-1}$ указанное неравенство принимает вид $[H] \geq C_{N3VH}S_{3107}$ для водорода и $[N] \geq 3C_{N3VH}S_{3107}$ для азота. Применение этого критерия к имеющимся в настоящее время результатам измерения [H] и S_{3107} методами масс-спектрометрии вторичных ионов и ИК-спектроскопии приводит к $C_{N3VH} = 0.71 \cdot 10^{17}\,cm^{-1}$ как верхнему пределу возможных значений калибровочной константы для N_3VH в алмазе.

Ключевые слова: ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия вторичных ионов, алмаз, водород, дефект N_3VH, калибровочная константа.

DOI: 10.61011/OS.2026.09.63824.8949-26

Введение

Водород является распространённой примесью в алмазах, уступающей по этому показателю только азоту. В природных алмазах ювелирного качества содержание водорода может варьировать в широких пределах от 50 ppm до 1 at% [1,2]. Точечные дефекты в алмазе, содержащие водород, проявляются в многочисленных (более 300) пиках в инфракрасных (ИК) спектрах [3]. Среди них наиболее интенсивной является линия поглощения на частоте $3107\,cm^{-1}$ [4]. Именно по этой линии поглощения было обнаружено присутствие водорода в алмазе, а по её интенсивности оценивали относительное содержание водорода в алмазах. Был даже введен термин „hydrogen-rich“ („H-rich“) по отношению к образцам с линией $3107\,cm^{-1}$ высокой интенсивности [5–7]. Как было установлено позднее, значительное количество примеси водорода в алмазах не связано ни с линией поглощения $3107\,cm^{-1}$, ни с поглощением в ИК- и видимом спектрах вообще [8–10]. Содержание водорода в алмазах, соответствующее линии поглощения $3107\,cm^{-1}$, может составлять лишь малую долю от его общего содержания, установленного ядерно-физическими методами [8].

Линия поглощения $3107\,cm^{-1}$ соответствует валентным колебаниям (stretching modes) C-H в дефекте N_3VH, структура которого представлена на рис. 1 в работах [11,12] („V“ в обозначении N_3VH означает вакансию). Линия поглощения, относящаяся к деформационным колебаниям (bending modes) этой связи, наблюдается на частоте $1405\,cm^{-1}$ [11,12]. Этот дефект оказывается наиболее стабильным в ряду связанных с азотом полностью насыщенных водородсодержащих дефектов: VH, NVH, N_2VH, N_3VH; дефект N_4VH предполагается энергетически невыгодным и нестабильным [2,13,14].

Количественную оценку концентрации точечных дефектов в алмазе осуществляют различными методами. Наиболее употребительными являются электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и оптическая спектроскопия в ИК-, видимом и ультрафиолетовом (УФ) диапазонах [2]. Для количественного определения концентрации точечного дефекта оптическими методами необходимо знание калибровочной константы, связывающей концентрацию дефекта с интегральной интенсивностью соответствующей ему линии поглощения:

$$[D] = C_DS_\nu, \quad (1)$$

где [D] обозначает концентрацию дефекта D, C_D — калибровочная константа, связывающая концентрацию дефекта с интегральной интенсивностью соответствующей ему линии поглощения, S_ν — интегральная интенсивность линии поглощения (площадь под линией коэффициента поглощения) с частотой ν, обусловленной дефектом D. Определение калибровочной константы, а следовательно, и концентрации дефекта невозможно выполнить, измеряя только коэффициент поглощения излучения.

В отличие от оптической, ЭПР-спектроскопия позволяет прямое измерение концентрации дефектов путём измерения числа парамагнитных центров. Сочетание ЭПР- и оптической спектроскопии позволяет оценить их калибровочные константы для ЭПР-активных дефектов, наблюдающихся также с помощью оптической спектроскопии. Для дефекта NVH^0, для которого характерна частота валентных колебаний $3123\,cm^{-1}$, таким методом была найдена калибровочная константа $C_{NVH} = 0.200 \pm 0.015\,ppm\,cm^2 = 0.353 \cdot 10^{17} \pm 0.026\,cm^{-1}$ [15].

Дефект N_3VH, в котором все химические связи насыщены и который имеет нулевой электронный спин, является ЭПР-неактивным дефектом. Поэтому оценка калибровочной константы N_3VH-дефекта в алмазе долгое время отсутствовала. По-видимому, первая оценка была сделана в работе [16]. В этой работе методами ИК-спектроскопии с временным и спектральным разрешением была исследована динамика возбуждения и релаксации колебаний C-H-связи в N_3VH-дефекте. Полученная энергетическая структура колебательных переходов была описана в рамках потенциала Морзе, по которому была рассчитана калибровочная константа $C_{N3VH} = 0.110 \pm 0.010\,ppm\,cm^2 = (0.194 \pm 0.018) \cdot 10^{17}\,cm^{-1}$. В этой же работе [16] были также приведены данные независимой оценки концентрации N_3VH-дефектов по общей концентрации азота в предположении, что в результате экспериментов после отжига при высоких температуре и давлении весь азот сосредоточен в N_3VH-дефекте. Использование этих данных привело бы к повышению значения C_{N3VH} до 2.5 раз ($C_{N3VH} \le 0.275\,ppm\,cm^2 = 0.485 \cdot 10^{17}\,cm^{-1}$). Следует подчеркнуть, что эта оценка не была приведена авторами [16]. Несколько позже была сделана попытка оценить калибровочную константу для N_3VH-дефекта путём исследования протон-протонных столкновений [17]. Полученное значение $C_{N3VH} = (2.30 \pm 0.15)\,ppm\,cm^2 = (4.05 \pm 0.26) \cdot 10^{17}\,cm^{-1}$, которое Дж. Вуд считал завышенным [17], более чем в 20 раз превышало оценку, приведенную в [16]. Следующая оценка была выполнена на основе комбинирования данных ИК-спектроскопии с измерениями концентрации водорода методами масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) [18]. Из пяти образцов природных алмазов, для которых пик на частоте $3107\,cm^{-1}$ был зафиксирован в этом исследовании, в четырех результаты измерений легли на одну прямую в координатах коэффициент поглощения линией $3107\,cm^{-1}$ — концентрация водорода, измеренная МСВИ. Сделанная по этим данным оценка дала значение $C_{N3VH} = (0.386 \pm 0.064)\,ppm\,cm^2 = (0.681 \pm 0.113) \cdot 10^{17}\,cm^{-1}$.

Недавно Шилобреевой с соавторами [19] была предпринята новая попытка измерить калибровочную константу, комбинируя результаты ИК-спектроскопических измерений и МСВИ. Авторы [19] использовали улучшенную экспериментальную методику:

1) измерения проводили на тонких ($150-650\,\mu m$) пластинах природных алмазов;

2) были отобраны пластины, в которых по данным ИК-спектроскопии были обнаружены только дефекты N_3VH;

3) в отобранных пластинах отсутствовали минеральные включения, а плотность дислокаций не превышала $10^4\,cm^{-2}$;

4) разброс интенсивности линии $3107\,cm^{-1}$ по каждому из отобранных образцов не превышал двух раз;

5) были исключены „hydrogen-rich“ образцы;

6) МСВИ-измерения были выполнены с двух сторон каждой из исследованных пластин.

В результате была получена оценка калибровочной константы, существенно отличающаяся от предыдущих [16–18]: $C_{N3VH} = (1.2 \pm 0.8)\,ppm\,cm^2 = (2.15 \pm 1.44) \cdot 10^{17}\,cm^{-1}$. На наш взгляд, полученное значение калибровочной константы и очень большая погрешность оценки являются результатом некорректной обработки и интерпретации данных. Мы предлагаем другую интерпретацию, которая существенно изменяет предложенную авторами [19] трактовку результатов.

Определение калибровочной константы C_{N3VH} по интегральной интенсивности пика ИК-поглощения $3107\,cm^{-1}$ и концентрации примеси водорода

Прежде чем перейти к анализу экспериментальных данных, полученных в [19], сделаем несколько предварительных замечаний по представлению результатов измерений в координатах „концентрация примеси водорода ([H]) — интегральная интенсивность пика ИК-поглощения $3107\,cm^{-1}$ (S_{3107})“. Если бы в измеряемых образцах отсутствовала примесь водорода, не дающая вклад в поглощение линии $3107\,cm^{-1}$, т.е. не связанная с дефектом N_3VH, то выполнялось бы уравнение

$$[H] = C_{N3VH} S_{3107}. \quad (2)$$

В координатах [H] *vs* S_{3107} — это прямая, проходящая через начало координат под углом ($\mathrm{tg}\,\alpha = C_{N3VH}$). В случае, если концентрация примеси водорода, не связанная с дефектом N_3VH, отлична от нуля, будет выполняться

очевидное уравнение [18]

$$[\mathrm{H}] = [\mathrm{H}]_0 + C_{\mathrm{N3VH}} S_{3107}, \qquad (3)$$

в котором $[\mathrm{H}]_0$ — концентрация примеси водорода, не связанная с дефектом N_3VH, а $C_{\mathrm{N3VH}} S_{3107} = [\mathrm{N_3VH}]$ — концентрация водорода, связанная с этим дефектом. В координатах [H] *vs* S_{3107} этому уравнению отвечает прямая с угловым коэффициентом $\mathrm{tg}\,\alpha = C_{\mathrm{N3VH}}$, которая пересекает ось [H] в точке $[\mathrm{H}]_0$. Поскольку $[\mathrm{H}]_0 \geq 0$, то должно выполняться неравенство $[\mathrm{H}] \geq C_{\mathrm{N3VH}} S_{3107}$, которое и определяет область физически допустимых экспериментальных значений [H] и S_{3107}.

Эта ситуация применима к общему случаю. Если [E] — концентрация примеси химического элемента E, а S_ν — интегральная интенсивность линии ИК-поглощения, вызванная дефектом, содержащим n атомов этого элемента E, то

$$[\mathrm{E}] = [\mathrm{E}]_0 + nC_{\mathrm{D}} S_\nu, \qquad (4)$$

где $[\mathrm{E}]_0 \geq 0$ — концентрация примеси химического элемента E, которая не связана с дефектом D. Откуда с учётом $[\mathrm{E}]_0 \geq 0$ следует неравенство

$$[\mathrm{E}] \geq nC_{\mathrm{D}} S_\nu, \qquad (5)$$

которое и определяет область физически допустимых значений [E] и S_ν. В координатах [E] *vs* S_ν эта область находится выше прямой линии $[\mathrm{E}] = nC_{\mathrm{D}} S_\nu$, проходящей через начало координат, и включает её в качестве границы. Наклон этой линии равен nC_{D}. В случае дефекта N_3VH наклон равен C_{N3VH} для водорода (рис. 1, *a*) и $3C_{\mathrm{N3VH}}$ для азота (рис. 1, *b*).

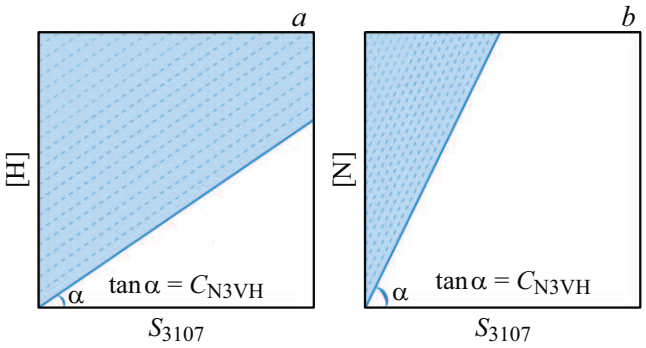


Рис. 1. Представление результатов экспериментальных данных в координатах „концентрация примеси водорода (*a*) или азота (*b*) — интегральная интенсивность пика ИК-поглощения 3107 cm^{-1} (S_{3107})“. Сплошная линия отвечает условию отсутствия примеси водорода (*a*) или азота (*b*), не связанной с дефектом N_3VH: $[\mathrm{H}] = C_{\mathrm{N3VH}} S_{3107}$ для (*a*) и $[\mathrm{N}] = 3C_{\mathrm{N3VH}} S_{3107}$ для (*b*). Голубым фоном над этой прямой выделена область, в которой присутствует примесь водорода (*a*) или азота (*b*), не связанная с дефектом N_3VH. Штриховые линии соответствуют уравнению $[\mathrm{H}] = [\mathrm{H}]_0 + C_{\mathrm{N3VH}} S_{3107}$, в котором $[\mathrm{H}]_0$ — координата пересечения прямой с осью ординат, определяет концентрацию примеси водорода, несвязанную с дефектом N_3VH. Области под прямой $[\mathrm{H}] = C_{\mathrm{N3VH}} S_{3107}$ (*a*) и под прямой $[\mathrm{N}] = 3C_{\mathrm{N3VH}} S_{3107}$ не отвечают физически допустимым значениям [H], [N] и S_{3107}, поскольку в этой области $[\mathrm{H}]_0 < 0$ или $[\mathrm{N}]_0 < 0$.

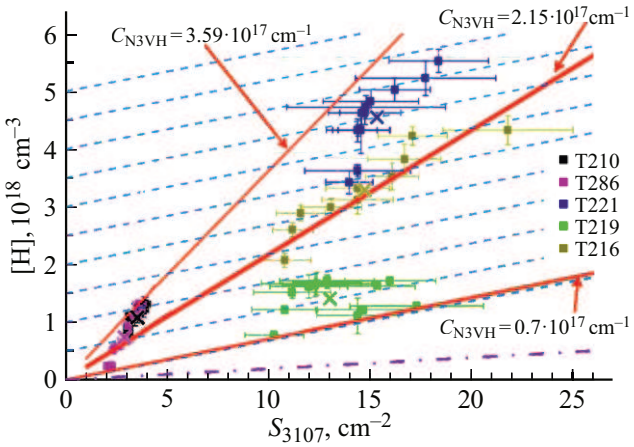


Рис. 2. Результаты эксперимента [19] по измерениям интегральной интенсивности ИК-поглощения линии 3107 cm^{-1} (N_3VH-дефект) и концентрации водорода методом МСВИ. Крестиками показаны средние значения по образцу (квадратам соответствующего цвета). Красные линии отвечают калибровочным прямым, предложенным в [19]; синяя штриховая линия, проходящая через начало координат — калибровочная прямая по данным [18]: $C_{\mathrm{N3VH}} = 0.681 \cdot 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-1} = 0.386\,\mathrm{ppm\,cm}^2$; параллельные ей линии отвечают ненулевым значениям концентрации примеси водорода, несвязанного с дефектом N_3VH; фиолетовая штрихпунктирная линия — калибровочная прямая по данным [16]: $C_{\mathrm{N3VH}} = 0.194 \cdot 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-1} = 0.110\,\mathrm{ppm\,cm}^2$.

В работе [19] калибровочная константа CN_3VH рассчитана по результатам проведенных экспериментов с использованием уравнения (2), т. е. в предположении, что в исследуемых образцах водород присутствует только в N_3VH-дефектах. Результаты исследования [19] воспроизведены нами на рис. 2. Проходящая через начало координат прямая, построенная по всем данным с помощью метода наименьших квадратов (МНК) (жирная сплошная красная линия на рис. 2), предложена авторами [19] в качестве калибровочной для дефекта N_3VH, а её угловой коэффициент — в качестве калибровочной константы $C_{\mathrm{N3VH}} = 2.15 \cdot 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-1} = 1.2 \pm 0.8\,\mathrm{ppm\,cm}^2$. Вариации в значениях C_{N3VH} были выбраны таким образом, чтобы „охватить“ все экспериментальные точки. Калибровочные прямые, соответствующие крайним (с учётом вариаций) значениям C_{N3VH}, показаны на рис. 2 более тонкими сплошными красными линиями. Наблюдаемые большие отклонения экспериментальных точек от калибровочной прямой авторы [19] объяснили тем, что измеренная интегральная интенсивность S_{3107} представляет среднее значение по всей толщине алмазной пластины, в то время как методом МСВИ измерялась концентрация водорода на глубинах, лишь

несколько превышающих 10 nm, концентрация водорода на которых может существенно отличаться от средней величины по толщине пластины. На наш взгляд, это объяснение представляется искусственным и порочит использованный способ оценки калибровочной константы C_{N3VH}. Если принять предложенное авторами значение $C_{N3VH} = 2.15 \cdot 10^{17}\,cm^{-1} = 1.2 \pm 0.8\,ppm\,cm^2$, то все экспериментальные точки для образца T219 будут находиться в „нефизичной“ области на координатной плоскости [H] *vs* S_{3107} — ниже калибровочной прямой (рис. 2). По тому же критерию при использовании верхней границы оценки калибровочной константы с учётом погрешности $C_{N3VH} = 3.59 \cdot 10^{17}\,cm^{-1}$ ($2.2\,ppm\,cm^2$) в „нефизичную“ область попадают все (!) экспериментальные точки на рис. 2.

Неудача при обработке экспериментальных данных объясняется тем, что авторы [19] не учли наличие примеси водорода, не дающей вклад в поглощение на частоте $3107\,cm^{-1}$ и, естественно, не связанной с дефектом N_3VH. Анализ данных рис. 2 показывает, что диапазон вариаций концентраций примеси водорода [H] в образцах T216, T219 и T221 различный. Например, для образца T219 диапазон вариаций [H] не пересекается с соответствующими диапазонами для образцов T216 и T221, в то время как диапазоны изменения интегральной интенсивности S_{3107} для образцов T219 и T216 в значительной степени совпадают. Пересечение диапазонов изменения интегральной интенсивности S_{3107} для образцов T219 и T221 несколько меньше, но и концентрации водорода в них различаются в 3–5 раз. Это особенно наглядно видно при сравнении средних значений по указанным образцам. Наиболее естественное объяснение этому заключается в присутствии в этих образцах примеси водорода, не относящейся к дефекту N_3VH. Сравнение данных для образцов T219 с данными малоазотных образцов T286 и T210 показывает, что диапазоны концентраций примеси водорода в этих образцах почти совпадают, в то время как концентрация дефекта N_3VH в образце T219 в 2.5–8 раз выше, чем в T286 и T210 (отношение средних значений ~ 4.5 и 3.5 раза). Это также естественным образом объясняется наличием примеси водорода, не связанной с дефектом N_3VH.

Из представленных в [19] калибровочных прямых только калибровочная прямая с $C_{N3VH} = 0.71 \cdot 10^{17}\,cm^{-1}$ ($0.4\,ppm\,cm^2$), соответствующая нижней границе по оценке авторов [19], может рассматриваться в качестве реальной в соответствии с вышеприведенным анализом (рис. 3). Только для этой калибровочной прямой все экспериментальные значения, полученные на основе ИК-спектроскопии и МСВИ [18,19], отвечают условию $[H]_0 \geq 0$, т.е. неотрицательным значениям примеси водорода, не связанной с дефектом N_3VH. Полученная по результатам [19] $C_{N3VH} = 0.71 \cdot 10^{17}\,cm^{-1}$ ($0.4\,ppm\,cm^2$) даёт оценку истинного значения калибровочной константы сверху по имеющимся на настоящее время экспериментальным данным. К сожалению, погрешность в значении этой оценки нам установить не удалось, поскольку

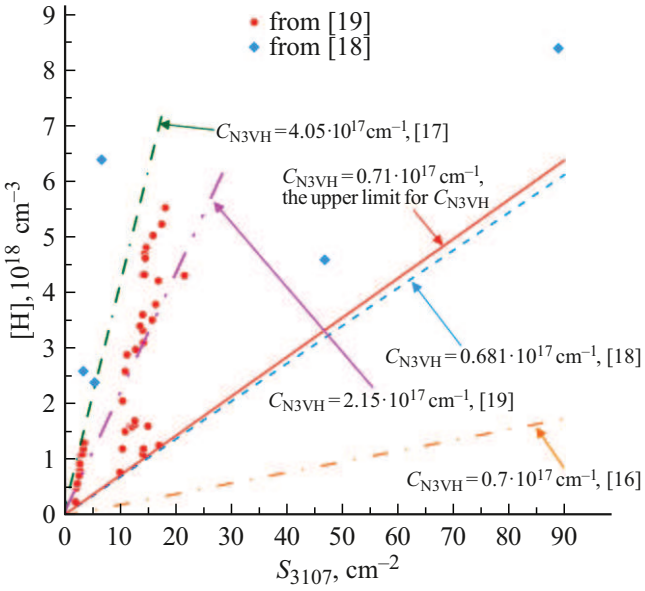


Рис. 3. Сравнение концентрации примеси водорода [H], измеренной МСВИ, и интегральной интенсивности линии ИК-поглощения на частоте $3107\,cm^{-1}$ S_{3107} по данным фурье-ИК-спектроскопии, обусловленной N_3VH-дефектом, с предложенными на настоящее время калибровочными константами (C_{N3VH}). Детальные пояснения в тексте.

численный материал в [19] не представлен. Тем не менее, совокупность данных, полученная в [19], позволяет считать оценку $C_{N3VH} = (4.05 \pm 0.26) \cdot 10^{17}\,cm^{-1} = (2.30 \pm 0.15)\,ppm\,cm^2$ в [17] завышенной. Предыдущая оценка $C_{N3VH} = (0.681 \pm 0.113) \cdot 10^{17}\,cm^{-1} = 0.386 \pm 0.064\,ppm\,cm^2$ [18], сделанная на основе ИК-спектроскопии и МСВИ, хорошо согласуется с полученной на основе экспериментов в [19]. Значение $C_{N3VH} = (0.194 \pm 0.018) \cdot 10^{17}\,cm^{-1} = (0.110 \pm 0.010)\,ppm\,cm^2$, рассчитанное на основе потенциала Морзе, также не противоречит результатам [19], как это следует из рис. 3. Замечание в [19] о том, что $(0.194 \pm 0.018) \cdot 10^{17}\,cm^{-1} = 0.110 \pm 0.010\,ppm\,cm^2$ — слишком малая величина, потому что вполне реальной концентрации N_3VH дефектов $\sim 100\,ppm$ соответствует не наблюдаемое на практике поглощение ИК-излучения $S_{3107} \sim 1000\,cm^2$, не выдерживает критики, поскольку независимые данные о том, что концентрация N_3VH-дефектов может достигать 100 ppm, отсутствуют. Следует подчеркнуть, что в работе [19] авторам не удалось определить концентрацию дефектов N_3VH в исследуемых алмазах.

Заключение

Предложенное в работе Шилобреевой с соавторами [19] значение калибровочной константы $C_{N3VH} = (2.15 \pm 1.44) \cdot 10^{17}\,cm^{-1} = 1.2 \pm 0.8\,ppm\,cm^2$ является завышенным. Завышение обусловлено тем, что авторы [19] при обработке результатов эксперимента

не учитывали наличие примеси водорода, не связанной с дефектами N_3VH. По результатам [19] можно получить лишь оценку истинного значения калибровочной константы сверху: $C_{N3VH} = 0.71 \cdot 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-1} = 0.4\,\mathrm{ppm\,cm}^2$. Предыдущие оценки CN_3VH, равные $(0.681 \pm 0.113) \cdot 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-1} = 0.386 \pm 0.064\,\mathrm{ppm\,cm}^2$ [18] и $(0.194 \pm 0.018) \cdot 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-1} = 0.110 \pm 0.010\,\mathrm{ppm\,cm}^2$ [17], не противоречат этому выводу.

Финансирование работы

Работа выполнялась в рамках государственного задания Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] P.R.W. Hudson, I.S.T. Tsong. J. Mater. Sci., **12**, 2389 (1977). DOI: 10.1007/BF00553924
[2] B.L. Green, A.T. Collins, C.M. Breeding. Rev. Miner. Geochem., **88**, 637 (2022). DOI: 10.2138/rmg.2022.88.12
[3] M.C. Day, M.C. Jollands, D. Novella, F. Nestola, R. Dovesi, M.G. Pamato. Diam. Relat. Mater., **143**, 110866 (2024). DOI: 10.1016/j.diamond.2024.110866
[4] A.M. Zaitsev. *Optical Properties of Diamond* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2001). DOI: 10.1007/978-3-662-04548-0
[5] E. Fritsch, K.V.G. Scarratt. Proc. SPIE, Diamond Optics II, **1146**, 201 (1989). DOI: 10.1117/12.962079
[6] E. Fritsch, K. Scarratt. J. Gemmol., **23**, 451–460 (1993). DOI: 10.15506/JoG.1993.23.8.451
[7] C.H. van der Bogert, C.P. Smith, T. Hainschwang, S.F. McClure. Gems Gemol., **45** (1), 20 (2009). DOI: 10.5741/GEMS.45.1.20
[8] J.P.E. Sellschop, S.H. Connell, C.C.P. Madiba, E. Sideras-Haddad, M.C. Stemmet, K. Bharuth-Ram, H. Appel, W. Kündig, B. Patterson, E. Holzschuh. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, **68**, 133 (1992). DOI: 10.1016/0168-583X(92)96064-6
[9] A.A. Shiryaev, D. Grambole, A. Rivera, F. Herrmann. Diam. Relat. Mater., **16**, 1479 (2007). DOI: 10.1016/j.diamond.2006.12.005
[10] F. Fuchs, C. Wild, K. Schwarz, W. Müller-Sebert, P. Koidl. Appl. Phys. Lett., **66** (2), 177 (1995). DOI: 10.1063/1.113126
[11] J.P. Goss. J. Phys.: Condens. Matter, **15**, R551 (2003). DOI: 10.1088/0953-8984/15/17/201
[12] J.P. Goss, P.R. Briddon, V. Hill, R. Jones, M.J. Rayson. J. Phys.: Condens. Matter, **26**, 145801 (2014). DOI: 10.1088/0953-8984/26/14/145801
[13] I. Kiflawi, D. Fisher, H. Kanda. Diam. Relat. Mater., **5**, 1516–1518 (1996). DOI: 10.1016/S0925-9635(96)00568-7
[14] M.N.R. Ashfold, J.P. Goss, B.L. Green, P.W. May, M.E. Newton, C.V. Peaker. Chem. Rev., **120** (12), 5745–5794 (2020). DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00518
[15] S. Liggins. *Identification of Point Defects in Treated Single Crystal Diamond*. Thesis (University of Warwick, 2010).
[16] D.J.L. Coxon, M. Staniforth, B.G.E. Greenough, J.P. Goss, M. Monti, J.L. Hughes, V.G. Stavros, M.E. Newton. J. Phys. Chem. Lett., **11**, 6677 (2020). DOI: 10.1021/acs.jpclett.0c01806
[17] J.O. Wood. *An Elusive Impurity: Studying Hydrogen in Natural Diamonds*. Thesis (University of Bristol, 2020). [Электронный ресурс]. URL: https://research-information.bris.ac.uk/en/studentTheses/an-elusive-impurity
[18] F.V. Kaminsky, V.B. Polyakov, B.Ya. Ber, D.Yu. Kazantsev, G.K. Khachatryan, S.N. Shilobreeva. Chem. Geol., **661**, 122185 (2024). DOI: 10.1016/j.chemgeo.2024.122185
[19] С.Н. Шилобреева, Р.А. Хмельницкий, Б.Я. Бер, Д.Ю. Казанцев, В.А. Дравин, В.Ю. Прокофьев, С.А. Тарелкин, М.В. Токарев. Опт. и спектр., **133** (6), 626 (2025). DOI: 10.61011/OS.2025.06.60914.7571-25