01

# Ответ на комментарий В.Б. Полякова и Ф.В. Каминского „Об оценке калибровочной константы поглощения инфракрасного излучения дефектами $N_3VH$ в алмазе “

© С.Н. Шилобреева[1], Р.А. Хмельницкий[2], Б.Я. Бер[3], В.Ю. Прокофьев[4]

[1] Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, Москва, Россия,
[2] Физический институт имени П.Н. Лебедева Российской академии наук, Москва, Россия
[3] ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия
[4] Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва, Россия

e-mail: shilobre@mail.ru, khmelnitskyra@lebedev.ru, boris.ber@mail.ioffe.ru

*Поступила в редакцию 28.05.2026 г.*
*В окончательной редакции 02.07.2026 г.*
*Принята к публикации 02.07.2026 г.*

Ответ Шилобреевой С.Н., Хмельницкого Р.А., Бера Б.Я. и Прокофьева В.Ю. на комментарий В.Б. Полякова и Ф.В. Каминского на статью „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, стр. 626, 2025).

**Ключевые слова:** алмаз, водородные дефекты, ИК-спектроскопия, масс-спектрометрия вторичных ионов, калибровочная константа.

DOI: 10.61011/OS.2026.09.63825.9952-26

Мы выражаем благодарность В.Б. Полякову и Ф.В. Каминскому за их интерес к нашей статье [1].

Предложение В.Б. Полякова и Ф.В. Каминского о необходимости учета несвязанного с дефектами $N_3VH$ водорода при оценке калибровочной константы поглощения инфракрасного излучения в алмазе практически дословно повторяет гипотезу, высказанную нами в заключении статьи [1].

Мотивация постановки работы [1] возникла из стремления группы авторов работы [2] попытаться получить статистически обоснованные экспериментальные данные для поиска корреляции между концентрацией водорода в природных алмазах и интенсивностью ИК-поглощения по линии $3107\,cm^{-1}$, определяемой доминирующим оптически активным водородсодержащим дефектом в алмазе $N_3VH$. Причина в том, что в работе [2] эта корреляция построена только по 4 точкам (рис. 1 в [2]). Причём одна точка (#3) заметно выпадает из аппроксимации данных линейной зависимостью, построенной всего по трем точкам. Также в работе [1] сделана попытка разрешить методические проблемы и нестыковки результатов измерения концентрации водорода двумя методами. Главные из них:

• высокая неоднородность концентрации водорода по объёму кристалла;

• несопоставимость результатов измерения концентрации водорода двумя методами: поглощение ИК-излучения измеряется во всей толщине образца, а измерение методами масс-спектрометрии вторичных ионов (МСВИ) затрагивает только поверхностный слой толщиной несколько микрометров (вовсе не 10 nm, как указано в „Комментарии“). Нет гарантии, что концентрация изучаемых дефектов вблизи поверхности и в глубине образца сопоставимы.

Вот как раз для решения этих проблем в работе [1] использованы принципиально другие методические подходы.

1) Исследованы тонкие полированные пластинки чистых природных алмазов без включений. В отличие от объемных неполированных кристаллов, изученных в работе [2], наши образцы показали в ИК-поглощении линию $3107\,cm^{-1}$, максимально однородную по интенсивности.

2) Измерения МСВИ сделаны с двух сторон пластинки. Оказалось, что в толстой пластинке (толщиной $625\,\mu m$, что много меньше толщины кристаллов в работе [2]) на двух сторонах концентрация водорода по данным МСВИ различалась примерно в 2 раза (рис. 4, *b* в [1]). Эта пластина была исключена из дальнейшего анализа. Вот почему сделанные с одной стороны измерения МСВИ в объёмных кристаллах в работе [2] некорректно сопоставлять с оптическими измерениями, сделанными на просвет, сквозь весь кристалл.

3) Измерения ИК-поглощения сделаны в области кратеров МСВИ.

Важным выводом нашей работы [1] представляется то, что „ . . .помимо известных форм водорода в алмазе могут существовать и другие более „скрытые“

конфигурации, которые не проявляются в стандартных методах анализа“. А это значит, что, как отмечено и в „Комментарии“ В.Б. Полякова и Ф.В. Каминского, нужно учесть „ ...наличие примеси водорода, не дающей вклад в поглощение на частоте $3107\,\mathrm{cm}^{-1}$ и, естественно, не связанной с дефектом $N_3VH$“. Проблема только в том, что для каждого образца, более того, для каждого отдельного участка образца эта „доля примеси водорода, не дающая вклад в поглощение на частоте $3107\,\mathrm{cm}^{-1}$ и, естественно, не связанная с дефектом $N_3VH$“, может быть своя. И это с очевидностью следует из рис. 5 в [2] (или из рис. 2 в „Комментарии“). Вот почему представляется сомнительным использование одинакового значения этой доли для разных образцов (как это сделано всего для четырёх из пяти (!) измерений в работе [2]). Это ставит вопрос о методической обоснованности градуировки $C_{N_3VH} = 0.681 \cdot 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-1} = 0.386 \pm 0.064\,\mathrm{ppm{\cdot}cm}^2$, предложенной в работе [2].

В нашей работе [1] мы не ставили целью предложить значение $S \cdot C_{N_3VH} = (2.15 \pm 1.44) \cdot 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-1} = (1.2 \pm 0.8)\,\mathrm{ppm\,cm}^2$ в качестве основы для калибровки при определении концентрации водорода. Представленные данные лишь демонстрируют возможные пределы применимости подобного подхода. Существенный разброс результатов, а также значительное расхождение с данными других исследований, выполненных иными методами, не позволяют рекомендовать данное значение для указанных целей. „Комментарий“ представляет собой исключительно умозрительный пересмотр чужих и частично собственных опубликованных данных. Авторы комментария делают вывод о некорректности результатов работы [1], опираясь на визуальное сопоставление точек с калибровочными прямыми (рис. 2 и 3 в „Комментарии“), однако при этом количественный анализ разброса данных отсутствует. Использование качественных рассуждений вместо строгой статистической обработки приводит авторов к необоснованным утверждениям о „нефизичности“ экспериментальных точек. Для надежного подтверждения предложенной верхней границы $0.71 \cdot 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-1}$ ($0.4\,\mathrm{ppm\,cm}^2$) требовалось бы проведение собственных измерений для действительно независимой верификации. Такие результаты в „Комментарии“ не приведены. Утверждение авторов, что $C_{N3VH} = 0.71 \cdot 10^{17}\,\mathrm{cm}^{-1}$ ($0.4\,\mathrm{ppm\,cm}^2$) является верхним пределом, выводится на основе графических рисунков и без явного анализа погрешностей, а именно проводилась прямая минимального наклона, оставляющая все точки в так называемой „физической“ области. Однако любая прямая с меньшим углом наклона также удовлетворяет неравенству $[H] \geq C_{N3VH} S_{3107}$. Выбор именно этого значения как „верхнего предела“ требует обоснования.

В тексте „Комментария“ отмечается, что переход от уравнений (2) и (3) к обобщённому выражению (4) и неравенству (5) не сопровождается обсуждением ограничений применимости линейной зависимости между концентрацией водорода и интегральной интенсивностью пика ИК-поглощения $3107\,\mathrm{cm}^{-1}$ ($S_{3107}$), также не рассматривается влияние неоднородности образцов, хотя именно этот фактор упоминается при критике работы [1]. Таким образом, аргументы авторов носят избирательный характер.

Критика аппроксимации данных методом наименьших квадратов зависимостью, проходящей через начало координат, представленной в работе [1], является обоснованной. Тем не менее, предложенный авторами „Комментария“ подход не предусматривает регрессию со свободным членом, необходимую для одновременной оценки $C_{N3VH}$ и [H]. Их аргументация базируется преимущественно на графических иллюстрациях.

Существенной проблемой является неполнота представления исходных данных в „Комментарии“. Авторы „Комментария“ указывают, что не могут оценить погрешность полученного ими значения из-за отсутствия численных данных в [1], однако при этом делают количественные выводы, опираясь на реконструкцию графиков (рисунки упоминаются, но не сопровождаются достаточным описанием методики оцифровки или обработки данных). Это ставит под сомнение полученные в „Комментарии“ результаты. Однако градуировочная константа без оценки неопределённости имеет ограниченную практическую применимость.

Авторы „Комментария“ отдают предпочтение более низким значениям $C_{N3VH}$ из работ [2,3] и интерпретируют данные [1] как согласующиеся с ними. Однако те же данные при иных допущениях о распределении $[H]_0$ могут соответствовать и промежуточным значениям константы.

Объяснение С.Н. Шилобреевой и др. [1] о различии глубинных профилей концентрации водорода (SIMS) и усреднённого ИК-поглощения отвергается как „искусственное“, однако гетерогенность распределения примесей в природных алмазах — хорошо известный факт.

„Комментарий“ поднимает важную методологическую проблему и рассматривает критерий для оценки калибровочных констант. Однако выводы недостаточно подкреплены количественным анализом и требуют более строгого статистического обоснования.

## Финансирование работы

Шилобреева С.Н. выполняла работу в рамках государственного задания Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), Хмельницкий Р.А. — в рамках проекта 23-22-00453 (https://rscf.ru/en/project/23-22-00453/) Российского Научного Фонда, работа В.Ю. Прокофьева — по Госзаданию ИГЕМ РАН, Бер Б.Я. — в рамках государственного задания ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

[1] 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

[2] 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

[3] 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