文章编号:1000-5773(2006)04-0372-07

高温高压合成金刚石中触媒的价电子结构分析*

李 丽[1,3],许 斌[2,3],宫建红[1,3],李木森[1,3]

(1. 山东大学材料科学与工程学院,山东济南 250061;
2. 山东建筑大学材料科学与工程学院,山东济南 250101;
3. 山东省超硬材料工程技术研究中心,山东邹城 273500)

摘要:在高温高压条件下,金属触媒与石墨形成的碳化物 Me_3C(Me 为 Fe、Ni)是形成金刚石结构的主要碳源。利用固体与分子经验电子理论(EET),计算了多种 Me_3C 型碳化物和金刚石的价电子结构以及表征界面性质的电子结构参数,并将程氏理论(TFDC)提出的原子界面边界条件应用到碳化物/金刚石界面,发现碳化物晶胞中 C—C 键络组成的晶面与金刚石中的某些晶面的电子密度在一级近似下是连续的,但不同碳化物其连续程度不同,其中 Co_3C 和 $(FeNi)_3C$ 中碳原子组成晶面的价电子结构与金刚石中的最接近,其 C—C 键转化为金刚石结构需要的能量最低。从电子结构角度上解释了催化机制及不同触媒的催化效果,价电子理论是探讨金刚石催化机制的新途径。

关键词:金刚石单晶;碳化物;高温高压;价电子结构;界面;触媒
中图分类号:O521.2;TQ164 **文献标识码**:A

1 引 言

对于广泛应用的人造金刚石单晶,最常用的合成方法仍然是高温高压触媒剂法,自 1954 年采用该方法合成第一颗人造金刚石以来,触媒的催化机制一直是学者们研究的重点,但迄今尚未有令人满意的解释。大量实验结果表明,触媒与石墨在高温高压条件下形成碳化物 Me_3C(Me 指 Fe、Ni、Co、Mn),碳化物的分解与金刚石的形核长大有密切联系[1-3],更有研究者利用 Fe_3C 作碳源合成了优质金刚石单晶[4]。金刚石合成中还有一重要现象:金刚石单晶向石墨片生长部分总是包覆着一层金属包膜,这层包膜在金刚石生长中起着溶解、运输和催化碳原子的作用[5-7]。有学者对金属包膜的研究发现,包膜内的碳化物是金刚石单晶生长的主要碳源[7]。

余氏理论(EET)利用键距差(BLD)方法通过已知的晶格常数可以计算固体或分子的价电子结构,并认为在一个结构单元中的各原子所贡献出的全部价电子应完全分配在该结构单元内的全部共价键上[8],而且某晶面上的共价电子数就是位于该晶面上的所有键络包含的全部共价电子数。从而可以求出该晶面上单位面积的共价电子数即共价电子密度[9]。程氏理论(TFDC)提出:材料中原子间的边界条件要满足量子力学所要求的电子密度要保持连续[11]。据此认为,固体材料中有位向关系的异相界面之间的共价电子密度也是连续的[11]。电子密度是 EET 和 TFDC 相互沟通的桥梁,将二者相结合应用到金刚石催化机制的研究中,就是要分析金刚石单晶生长中碳源相的 C—C 键组成晶面与金刚石晶面

* **收稿日期**:2006-06-21;**修回日期**:2006-09-12
基金项目:国家自然科学基金(50371048,50372035)
作者简介:李 丽(1981—),女,博士研究生,主要从事超硬材料研究. E-mail:feiniao3@163.com
通讯作者:许 斌(1957—),男,博士,教授,主要从事超硬材料研究. E-mail:xubin@sdjzu.edu.cn

的电子密度连续性,而这种连续性正是金刚石单晶生长的边界条件。本工作分析了多种碳化物(Fe_3C、Ni_3C、Co_3C、Mn_3C、$(FeNi)_3C$、$(FeMn)_3C$、$(FeCo)_3C$、$(NiMn)_3C$、$(NiCo)_3C$)和金刚石以及界面的价电子结构,从价电子结构角度对触媒的催化效果及催化机制进行探讨,旨在为人工合成金刚石相关机理的研究提出一个新的理论探索途径。

2　Me_3C 和金刚石的价电子结构计算

Me_3C 型碳化物均属于正交晶系,D_{011} 型晶体结构,空间群 *Pbnm*(No. 62),金刚石属 A4 型晶体结构,它们的点阵参数列于表 1。从严格意义上说,当合金元素的原子 Me 溶入 Fe_3C 时,其晶格常数将随 Me 的变化而改变且在实际上难于测量,但可采用文献[12]所提到的方法进行处理,即计算时仍选取 Fe_3C 晶格常数作为 $(FeNi)_3C$、$(FeMn)_3C$、$(FeCo)_3C$ 的晶格常数,Me 引起的晶格常数的改变用 Fe、Ni、Mn、Co 和 C 原子杂阶的变化来反映,这样它们的价电子结构的计算就可以以 Fe_3C 晶格常数为基础。同样,$(NiMn)_3C$、$(NiCo)_3C$ 的价电子结构的计算可以 Ni_3C 晶格常数为基础。

表 1　各种 Me_3C 和金刚石的晶格常数

Table 1　Lattice constants of Me_3C and diamond

Material	Crystal constants		
	a/(nm)	*b*/(nm)	*c*/(nm)
Fe_3C	0.451 44	0.507 87	0.672 97
Ni_3C	0.455 30	0.501 30	0.682 90
Mn_3C	0.453 00	0.508 00	0.677 20
Co_3C	0.448 30	0.503 30	0.673 10
$(FeNi)_3C$	0.451 44	0.507 87	0.672 97
$(FeMn)_3C$	0.451 44	0.507 87	0.672 97
$(FeCo)_3C$	0.451 44	0.507 87	0.672 97
$(NiMn)_3C$	0.455 30	0.501 30	0.682 90
Diamond	0.356 68		

Note:$\alpha=\beta=\gamma=\pi/2$

根据点阵参数和杂化状态,选取 Fe、Ni、Mn、Co 和 C 的所有杂阶,利用 EET 理论的键距差法对 Me_3C 和金刚石的价电子结构进行分析,分别计算了 Me_3C 单位晶胞中的 35 条和金刚石的 6 条不可忽略的键。根据 EET 理论,当理论键距和实验间距差 $\Delta D_{n_\alpha}=|\overline{D}_{n_\alpha}-D_{n_\alpha}|<0.005$ nm 时,原子状态可能存在[11],其中实验键距 D_{n_α} 可利用空间中两点间距离公式来计算,理论键距 $\overline{D}_{n_\alpha}$ 的计算可根据 EET 给出的共价键距的键距公式

$$\overline{D}_{n_\alpha}^{u-v}=R(1)^u+R(1)^v-\beta\cdot\lg n_\alpha \tag{1}$$

计算可知,Fe_3C、Ni_3C、Co_3C、Mn_3C、$(FeNi)_3C$、$(FeMn)_3C$、$(FeCo)_3C$、$(NiMn)_3C$、$(NiCo)_3C$ 分别有 444、803、416、562、410、413、305、932、782 组原子状态可能存在,金刚石有两种可能存在的状态。由于篇幅有限,本文只列出 Fe_3C 和金刚石的一种价电子结构,见表 2 和表 3。表中 σ 为原子杂阶,$R(1)$ 为单键半距,n_c 为原子的共价电子数,I_α 为 α 键的等同键数,n_α 为 α 键上的共价电子数,Σn_c 为一个结构单元内全部原子提供的价电子总数,σ_N 为可能存在的原子状态组数。

表 2 Fe_3C 的价电子结构

Table 2 Valence electron structure of Fe_3C

Bond	I_α	D_{n_α}/(nm)	$\overline{D}_{n_\alpha}$/(nm)	n_α	ΔD_{n_α}/(nm)
$D_1^{C-Fe_1}$	2	0.185 26	0.183 05	0.857 71	0.002 21
$D_2^{C-Fe_1}$	2	0.187 65	0.185 44	0.793 74	0.002 21
$D_3^{C-Fe_2}$	4	0.205 65	0.203 44	0.558 65	0.002 21
$D_4^{Fe_1-Fe_2}$	4	0.251 75	0.249 54	0.288 47	0.002 21
$D_5^{Fe_1-Fe_2}$	4	0.254 42	0.252 21	0.264 54	0.002 21
$D_6^{C-Fe_2}$	4	0.215 02	0.212 81	0.412 26	0.002 21
$D_7^{Fe_2-Fe_2}$	2	0.249 00	0.246 79	0.397 94	0.002 21
$D_8^{Fe_1-Fe_1}$	2	0.264 76	0.262 55	0.149 93	0.002 21
$D_9^{Fe_2-Fe_2}$	4	0.251 47	0.249 26	0.367 31	0.002 21
$D_{10}^{Fe_2-Fe_2}$	2	0.254 83	0.252 62	0.329 39	0.002 21
$D_{11}^{Fe_1-Fe_2}$	4	0.266 66	0.264 45	0.177 87	0.002 21
$D_{12}^{Fe_1-Fe_2}$	8	0.267 81	0.265 60	0.171 36	0.002 21
$D_{13}^{Fe_2-Fe_2}$	4	0.264 76	0.262 55	0.238 70	0.002 21
$D_{14}^{C-Fe_2}$	4	0.230 92	0.228 71	0.246 17	0.002 21
$D_{15}^{C-Fe_1}$	2	0.301 75	0.299 54	0.019 62	0.002 21
$D_{16}^{Fe_1-Fe_1}$	2	0.370 96	0.368 75	0.004 79	0.002 21
$D_{17}^{Fe_2-Fe_2}$	4	0.363 45	0.361 24	0.009 72	0.002 21
$D_{18}^{Fe_2-Fe_2}$	2	0.364 14	0.361 93	0.009 51	0.002 21
$D_{19}^{Fe_2-Fe_2}$	2	0.366 15	0.363 94	0.008 91	0.002 21
$D_{20}^{Fe_1-Fe_2}$	4	0.372 52	0.370 31	0.005 74	0.002 21
$D_{21}^{Fe_1-Fe_2}$	4	0.380 63	0.378 42	0.004 41	0.002 21
$D_{22}^{C-Fe_1}$	2	0.356 62	0.354 41	0.003 31	0.002 21
$D_{23}^{C-Fe_2}$	4	0.350 13	0.347 92	0.005 15	0.002 21
$D_{24}^{C-Fe_2}$	4	0.354 49	0.352 28	0.004 48	0.002 21
D_{25}^{C-C}	2	0.322 39	0.320 18	0.004 36	0.002 21
$D_{26}^{C-Fe_1}$	4	0.366 76	0.364 55	0.002 38	0.002 21
$D_{27}^{C-Fe_2}$	4	0.370 87	0.368 66	0.002 63	0.002 21
$D_{28}^{Fe_2-Fe_2}$	8	0.410 86	0.408 65	0.002 09	0.002 21
$D_{29}^{Fe_2-Fe_2}$	4	0.412 93	0.410 72	0.001 95	0.002 21
$D_{30}^{C-Fe_2}$	4	0.384 50	0.382 29	0.001 69	0.002 21
$D_{31}^{C-Fe_1}$	2	0.397 27	0.395 06	0.000 89	0.002 21
D_{32}^{C-C}	2	0.358 32	0.356 11	0.001 36	0.002 21
$D_{33}^{C-Fe_1}$	4	0.397 89	0.395 68	0.000 87	0.002 21
D_{34}^{C-C}	2	0.366 30	0.364 09	0.001 05	0.002 21
D_{35}^{C-C}	4	0.420 30	0.418 09	0.000 18	0.002 21

Note: Fe_1, σ. A14, $R_{14}(1)=0.102\,02$/(nm), $n_c^{14}=4.980\,7$.

Fe_2, σ. A10, $R_{10}(1)=0.109\,19$/(nm), $n_c^{10}=3.972\,3$.

C, σ. 6, $R_6(1)=0.076\,30$/(nm), $n_c^6=4.000\,0$.

$\sum n_c=16.925\,30$, $\beta=0.071\,0$ nm, $\sigma_N=444$.

表 3　金刚石的价电子结构

Table 3　Valence electron structure of diamond

Bond	I_α	D_{n_α}/(nm)	$\overline{D}_{n_\alpha}$/(nm)	n_α	ΔD_{n_α}/(nm)
D_1^{C-C}	4	0.154 45	0.157 19	0.861 71	0.002 74
D_2^{C-C}	12	0.252 21	0.254 95	0.036 18	0.002 74
D_3^{C-C}	12	0.295 74	0.298 49	0.008 82	0.002 74
D_4^{C-C}	6	0.356 68	0.359 42	0.001 22	0.002 74
D_5^{C-C}	12	0.388 68	0.391 42	0.000 43	0.002 74
D_6^{C-C}	8	0.436 84	0.439 58	0.000 09	0.002 74

Note:C,σ. 6;$R_6(1)=0.076\,3$ nm;$n_c^6=4.000\,0$;$\sum n_c=4.000\,0$,$\beta=0.071\,0$ nm;$\sigma_N=2$.

3　Me_3C/金刚石界面的价电子结构

由 Me_3C 和金刚石的晶体结构可知,二者存在着由几何结构非常相似的 C—C 键络组成的晶面[13],如图 1 和图 2 所示。Me_3C 晶胞中组成△123 晶面的三条 C—C 键分别是价电子结构表中的 D_{25}、D_{34} 和 D_{35},金刚石晶胞中的△1′2′3′晶面则由价电子结构表中的 D_3、D_4 和 D_5 组成。

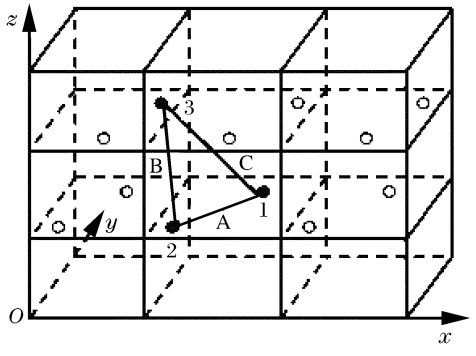


图 1　Me_3C 晶胞中的 C−C 键络

Fig. 1　C−C bonds in Me_3C lattice

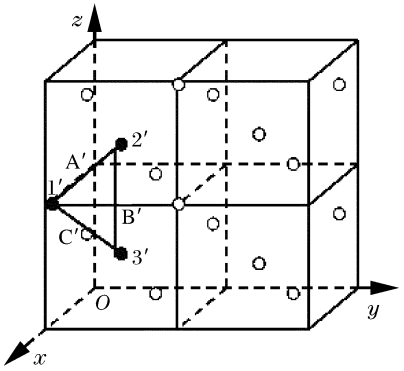


图 2　金刚石中与 Me_3C 中相似的 C−C 键络

Fig. 2　C−C bonds in diamond cell, which are similar to those in Me_3C lattice

根据 EET 理论,某结构晶面上的共价电子数就是位于该晶面上所有键络包含的全部共价电子数,则可求出该晶面单位面积上的共价电子数即平均共价电子密度 ρ[12]。公式如下

$$\rho=\frac{\sum n_c}{S}=\frac{\sum I_\alpha n_\alpha}{S} \tag{2}$$

式中:I_α、n_α 分别为 α 键的等同键数和共价电子数,S 为晶面面积。

根据 Me_3C 和金刚石的价电子结构,可求得△123 和△1′2′3′两晶面的电子密度。根据程氏理论的原子界面边界条件“异相界面之间的共价电子密度是连续的”,如果两相邻晶面的电子密度差 $\Delta\rho=[|\rho_1-\rho_2|/0.5(\rho_1+\rho_2)]\times100\%<10\%$,则可认为界面上的电子密度在一级近似下连续,这种电子密度的连续性就是金刚石生长的边界条件。如果一种结构中使电子密度保持连续的原子状态组数越多,则当外界条件改变时,其结构的稳定性就越不容易遭到破坏。比较所有的 $\Delta\rho$ 可以得到界面上最小的电子密度差 $\Delta\rho_{min}$。相邻晶面的 $\Delta\rho_{min}$ 越小,则两晶面的价电子结构越接近,即从一种结构转变为另一种结构所需的驱动力越小。表 4 列出了 Me_3C/金刚石界面上的电子结构参数,其中 σ_N 为符合条件 $\Delta D_{n_\alpha}<0.005$ nm 的组数,σ 为△123 和△1′2′3′晶面电子密度连续的组数。另外,本文还提出了一个新的参数 θ,指 Me_3C 与金刚石界面保持电子密度连续的组数占其所有可能存在的原子状态组数的百分比,即 $\theta=\sigma/\sigma_N$。θ 值越大,界面上两晶面的电子结构相对来说就越接近。

表 4 Me_3C/金刚石界面上的价电子结构参数

Table 4 Valence electron structure of Me_3C/diamond interface

Me_3C	σ_N	σ	$\Delta\rho_{min}$/(%)	$\theta=\sigma/\sigma_N$/(%)
Fe_3C	444	206	0.059 0	46.4
Ni_3C	803	130	1.488 7	16.2
Co_3C	416	258	0.042 7	62.0
Mn_3C	562	230	0.016 0	40.9
$(FeNi)_3C$	410	216	0.027 1	52.7
$(FeMn)_3C$	413	139	0.104 0	33.7
$(FeCo)_3C$	305	58	0.001 3	19.0
$(NiMn)_3C$	932	160	1.516 3	17.2
$(NiCo)_3C$	782	116	1.479 1	12.8

4 讨 论

Xu[14-16]通过对金属包膜的成分、组织及精细结构等的研究发现,包膜内 γ-Me 在金刚石单晶的生长中起着催化作用,金刚石转变在金刚石/包膜界面处完成,在界面包膜一侧,高碳相为 Me_3C 而不是石墨。本工作的价电子理论分析发现,Me_3C 中碳原子组成晶面和与之几何结构极为相似的金刚石晶面的共价电子密度是连续的,满足金刚石生长的边界条件,进一步验证了碳化物分解与金刚石单晶生长的密切联系。因此,不难做出如下推测:在金刚石合成过程中熔融触媒与石墨形成 Me_3C 型碳化物,Me_3C 中的碳原子受 γ-Me 的吸引,在高温高压和 Me 的等效价电子的作用下,在 Me_3C/金刚石界面上,几何结构及电子结构都与金刚石结构近似的 C—C 键原子集团从 Me_3C 中脱溶,堆积到金刚石晶面上,在金刚石结构稳定的温度和压力区域,转变为金刚石结构,从而实现金刚石单晶的生长。

由于不同碳化物的碳原子组成晶面的价电子结构与金刚石晶面的价电子结构相近程度不同(即电子密度差不同),因此使 C—C 原子团转变成金刚石结构所需的能量不同,碳化物与金刚石的界面电子密度差 $\Delta\rho$ 越小,θ 值越大,需要的能量越低,则原子团转变越容易。由表 4 可以看出在金刚石合成过程中可能形成的多种碳化物中,Co_3C 的 θ 值最大,$\Delta\rho_{min}$ 值也相对较小,而实际生产中较少采用钴作主要触媒,是因为成本过高;与镍基碳化物(Ni_3C、$(NiMn)_3C$、$(NiCo)_3C$)相比,铁基碳化物(Fe_3C、$(FeNi)_3C$、$(FeMn)_3C$、$(FeCo)_3C$)的 $\Delta\rho_{min}$ 值较小、θ 值较大,其中 $(FeNi)_3C$ 的 C—C 键络组成的晶面与金刚石的电子密度最接近,密度相近的组数也最多,说明二者的价电子结构非常近似,转化时需要的能量最低。在触媒的催化效果上表现为合成同样品质的金刚石,铁基触媒需要的温度低,合成时间短,金刚石的合成实验证明了这一点[17]。

5 结 论

EET 和 TFDC 理论分析表明,Me_3C 型碳化物晶胞中 C—C 键络组成的晶面和与之对应的金刚石晶面的电子密度在一级近似下连续,但不同碳化物其连续性不同。其中 Co_3C 中碳原子组成晶面与金刚石晶面的连续程度最好,其价电子结构与金刚石最相近,作为碳源转变为金刚石结构需要的能量最低,其次为 $(FeNi)_3C$。

References:

[1] Putyatin A A, Makarova O V, Semenenko K N. Interaction in the Fe-C System at High Pressure and Temperature [J]. Sverkhtverdye Materially, 1989, 11: 1-7.

[2] Solozhenko Bladimir L, Turkevich Bladimir Z. Kinetics of Diamond Crystallization from the Melt of the Fe-Ni-C System [J]. J Phys Chem B, 2002, 106(26): 6634-6637.

[3] Plvel E, Baluta Gh, Barb D. Complex Carbides in Synthetic Diamond Crystals Produced at Approx 5.5 GPa [J]. J Mater Sci, 1993, 28(6): 1645-1647.

[4] Yin L W, Li M S, Cui J J. Diamond Formation Using Fe_3C as a Carbon Source at High Temperature and High Pressure [J]. J Cryst Growth, 2002, 234(1): 1-4.

[5] Strong H M, Hanneman R E. Crystallization of Diamond and Graphite [J]. J Chem Phys, 1966, 46: 3668-3672.

[6] Lin Q Y, Zhu Y Y, Zhang Y Z, et al. Microanalysis of Metal Film [J]. J Iron Steel Res, 1999, 11(2): 51-54. (in Chinese)
林清英, 朱衍勇, 张燕征, 等. 金属包膜的显微分析 [J]. 钢铁研究学报, 1999, 11(2): 51-54.

[7] Xu B, Li M S, Yin L W, et al. Effect of Metallic Film in Diamond Growth from Fe-Ni-C System at High Temperature and High Pressure [J]. Chin Phys Lett, 2003, 20(5): 753-756.

[8] Zhang R L. Empirical Electron Theory of Solid and Molecule [M]. Changchun: Jilin Science and Technology Publishing House, 1993: 63-240. (in Chinese)
张瑞林. 固体与分子经验电子理论 [M]. 吉林: 吉林科学技术出版社, 1993: 63-240.

[9] Liu Z L, Sun Z G, Li Z L. Application of Yu's and Cheng's Theory to Alloy Research [J]. Progress in Natural Science, 1998, 8(2): 150-160. (in Chinese)
刘志林, 孙振国, 李志林. 余氏理论和程氏理论在合金研究中的应用 [J]. 自然科学进展, 1998, 8(2): 150-160.

[10] Cheng K J, Cheng S Y. Application of the TFD Model and Yu's Theory to Material Design [J]. Progress in Natural Science, 1993, 3(5): 417-432. (in Chinese)
程开甲, 程淑玉. TFD 模型和余氏理论对材料设计的应用 [J]. 自然科学进展, 1993, 3(5): 417-432.

[11] Sun Z G, Li Z L, Liu Z L. Electron Density Calculation on Interface from Different Phases [J]. Chinese Science Bulletin, 1995, 40(4): 2219-2222. (in Chinese)
孙振国, 李志林, 刘志林. 合金异相界面电子密度的计算 [J]. 科学通报, 1995, 40(4): 2219-2222.

[12] Liu Z L, Li Z L. Valence Electron Structure of Interfaces and Their Properties [M]. Beijing: Science Press, 2002: 45-88. (in Chinese)
刘志林, 李志林. 界面电子结构与界面性能 [M]. 北京: 科学出版社, 2002: 45-88.

[13] Liu Z L, Li Z L, Sun Z G. Catalysis Mechanism and Catalyst Design of Diamond Growth [J]. Metall Mater Trans A, 1999, 30(11): 2757-2766.

[14] Xu B, Li M S, Gong J H, et al. Mössbauer Parameters of the Fe-Based Metal Film Surrounding Diamond and Its Catalytic Effect during Diamond Synthesis [J]. Acta Metallurgica Sinica, 2004, 40(80): 810-814. (in Chinese)
许　斌, 李木森, 宫建红, 等. Fe 基金属包膜的 Mössbauer 参量及其在金刚石合成中的催化作用 [J]. 金属学报, 2004, 40(80): 810-814.

[15] Xu B, Li M S, Cui J J, et al. An Investigation of a Thin Metal Film Covering on HPHT As-Grown Diamond from Fe-Ni-C System [J]. Mater Sci Eng, 2005, (396): 352-359.

[16] Xu B, Cui J J, Li M S, et al. Carbide Identification in Different Regions of a Thin Metal Film Covering on an HPHT As-Grown Diamond Single Crystal from Ni-Mn-C System [J]. Chin Phys Lett, 2005, 2(2): 478-481.

[17] Hao Z Y, Chen Y F, Zou G T. Synthetic Diamond [M]. Changchun: Jilin University Press, 1996: 95-119. (in Chinese)
郝兆印, 陈宇飞, 邹广田. 人工合成金刚石 [M]. 长春: 吉林大学出版社, 1996: 95-119.

Valence Electron Structure Analysis of Catalyst during Diamond Synthesis under HPHT

LI Li[1,3], XU Bin[2,3], GONG Jian-Hong[1,3], LI Mu-Sen[1,3]

(1. *College of Materials Science & Engineering, Shandong University, Jinan* 250061, *China*;
2. *College of Materials Science & Engineering, Shandong Architecture University, Jinan* 250101, *China*;
3. *Shandong Engineering Research Center for Super Hard Materials, Zoucheng* 273500, *China*)

Abstract: Experimental results showed that the Me_3C(Me means Fe, Ni) pattern carbides produced by the action of catalyst and graphite are main carbon source to form diamond structure under high temperature and high pressure(HPHT). In this paper, based on the empirical electron theory of solids and molecules(EET), the valence electron structure(VES) and interface structure factors of diamond and various carbides are calculated, and the boundary condition of Thomas-Fermi-Dirac-Cheng(TFDC) is applied to the carbide/diamond interfaces. It is found that the electron density of crystal face in Me_3C formed by C—C bonds is continuous with that of diamond at the first order of approximation, but the continuous intensity of different carbide is different. The VES of plane composed of C atoms in $(FeNi)_3C$ and Co_3C are more similar to that of diamond, so the energy needed to transform their C—C bonds to diamond structure is lower. The catalyst action and catalysis mechanism are explained on the basis of VES concerning the carbides and diamond. This method may be a new way to investigate the mechanism concerning diamond formation.

Key words: diamond single crystal; carbide; HPHT; valence electron structure; interface; catalyst