

ナノダイヤモンド内部にイオン注入された常磁性イオンの電子状態の解析

Analysis of electronic states of implanted paramagnetic ions on nanodiamonds

森田将史^{1,2,3}, 原田慈久^{4,5,6}, 犬伏俊郎³, 小松直樹³, 長町信司⁷
 Masahito Morita^{1,2,3}, Yoshihisa Harada^{4,5,6}, Toshiro Inbushi³, Naoki Komatsu³, Shinji Nagamachi⁷

¹大阪大学免疫学フロンティア研究センター, ²滋賀医科大学 MR 医学総合研究センター,
³(独)科学技術振興事業団 さきがけ, ⁴東京大学放射光連携研究機構, ⁵東京大学大学院工学系研究科,
⁶理化学研究所, ⁷イオン工学研究所
¹ iFReC, Osaka University, ² Biomedical Science Center, Shiga University of Medical Science, ³ PREST, JST,
⁴ SRRO, ⁵ The Univ. of Tokyo, ⁶ RIKEN, ⁷ IERIC

炭素から合成されたナノ化合物の一種であるナノダイヤモンドは、その物理的安定性や生体適合性の高さへの期待から、イメージング、薬物伝送、あるいは電極など生物学的な分野で、利用されている。非侵襲イメージングのひとつであるMRIは、その解像度の高さからさかんに医学応用されているが、感度が低いため、MRI信号を増強させる効果のある常磁性イオンをキレートして毒性を低めた造影剤がよく利用される。今回、毒性の高い常磁性イオンであるMn²⁺を内部に閉じ込めて、キレート剤として利用するため、Mn⁺イオンをイオン注入したMn-NDを合成し、その電子状態を、軟X線発光分光により調べた。

Nanodiamond (ND), one of the carbon-based nanomaterials has been used in the biological field, imaging, drug delivery and electrode etc. because of their unique features with physical stability, high biocompatibility. One of non-invasive imaging techniques, MRI has been clinically used as a diagnostic tool with help of contrast agent (CA) for signal enhancement. Manganese-doped ND has a potential for new CA because of high stability of doped ions in ND. Here, we report the electronic states of doped manganese using soft-X ray emission spectroscopy.

キーワード: Nanodiamond, MRI

生体内で機能している多様な分子の挙動を追跡する分子イメージングは、次世代医療の中核を担うと言われ、近年、PETを中心として研究が非常にさかんになっている。PETは、放射能物質を使用するため、生体分子特異性や感度においては、非常に優れているものの、ルーチン的な使用は難しい。いっぽう、磁気共鳴画像法(MRI)は、より低侵襲なイメージング技術であり、その分子イメージングへの応用が期待されている。しかしながら、MRIを分子イメージングに応用するには、その感度の低さを解決する造影剤の開発が求められていた。こうしたMRI分子イメージングプローブの基盤として、我々のグループは爆発法により合成したナノ炭素化合物の一種であるナノダイヤモンド(ND)に注目している。NDは大きさが4nmと生体分子と同等かそれ以下の大きさであり、生体分子と同等、または少し大きい程度のため、細胞内の生理現象を妨げる可能性が少ないと期待されるからである。さらに、その構成成分はほぼ生体構成主要元素である炭素原子だけからなり、またナノ粒子であることから、広い表面積を保持し、その表面修飾により、生体分子特異的的成分や、分散性増強剤を付加することが容易であると期待されているからである。

我々は、この生体安全性が高いと期待されるNDに常磁性イオンであるMnイオンをイオン注入して、MRIの造影剤としての機能を持たせる研究を行っている。現在、ESR及びMRIを観測したところ、2価イオンの存在を示すシグナルが現れた。このことは、1価で注入したイオンが、ND内部のsp³的(ダイヤモンド的)な環境において、何らかの理由で2価で安定に存在することを意味している。実際、MRIに効果を持つのは、いずれも2価の常磁性イオンになった場合のみであり、その2価イオンとしての安定性の原因を解明することは、効率的なイオン注入法の開発に役に立つと考えられる。

そこで本研究では、こうした内部の常磁性イオンと炭素との結合状態を詳細に調べるために、L殻励起吸収及び発光スペクトルを取得し、ND内部の常磁性イオンの価数状態、および炭素原子との軌道混成状態を探ることを目的とした。図1に測定システムの概要を示す。入射光に水平な面内に光電子分析器と軟X線発光分光器を配置する。光電子分析器は、Au4fを用いた入射光エネルギー補正、及び高次光補正用に用いる。試料面への入射角は斜入射70°に固定する。軟X線発光分光器のエネルギー軸及び分解能調整には

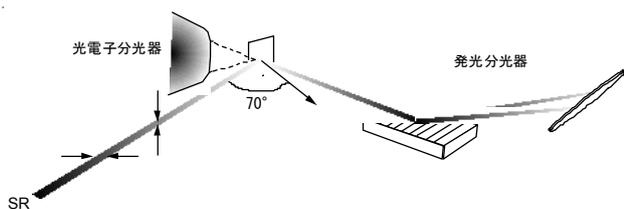


Fig.1 Schematic diagram of sample position.

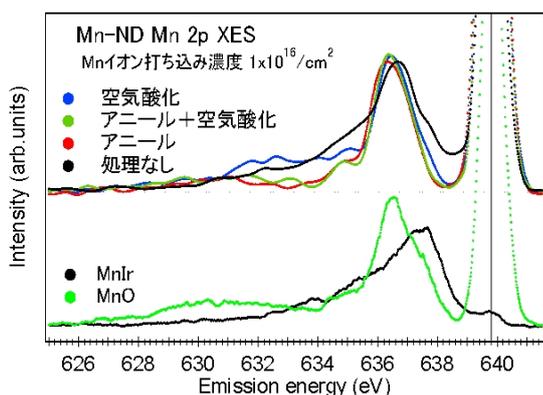


Fig.2 XES spectrum of manganese-ion implanted nanodiamond with or without modification.

SiO₂ 鏡面の乱反射スペクトルを用いる。試料には、 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ の Mn イオンと $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ の Mn イオンを注入した 4nm のナノダイヤモンドND (Mn-ND) とそれぞれアニールしたもの、また $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ の Mn イオンを注入した ND は、アニール後にさらに空気酸化したものとアニールせずに空気酸化したものを用いた。サンプルは、 $10\text{mm}^2 \times 0.5\text{mm}$ 程度の大きさのペレットとした。これらの試料の Mn L-edge 軟 X 線発光および蛍光スペクトルを、BL27SU を用いて測定した。測定は室温で行った。

Mn の電子状態は、 $1 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ と $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ のいずれの濃度でも、処理なしでは、2 価以外の状態が混在するスペクトルが得られたのに対し、アニール後は、ほとんどが 2 価になっている状態が示唆された。さらに直接空気酸化するとやや 2 価以外の信号も混在するため、内部の Mn をより安定に保持するには、まずアニール処理が必要であることが分かった。現在、DFT 計算等により、ND 内部でエネルギー的に安定なスピン状態とも合致していた。また電子状態密度計算ともほぼ合致していた。

考察と今後の展望

今回、軟 X 線発光分光法を用いることで、イオン注入された ND 中の Mn イオンの電子状態を詳細に解析した。その結果、異なる 2 種類の Mn イオン濃度のいずれも、同様の電子状態を取ることが示唆された。さらに、1 価で注入した Mn イオンのほとんどが 2 価の

状態になることが分かった。今後は、Mn イオン以外の常磁性イオンの ND 内部の注入を行い、その元素が、MRI 分子プローブとして適しているのか解析を続行していきたい。

現在、ナノダイヤモンドへの金属イオンのドーピングや磁性付与に関しては、競合する技術はなく、我々のグループが世界に先駆けて開発を始めた。他方、ND が蛍光を発する性質を利用し、光を用いたバイオプローブの開発や量子コンピュータ素子の開発が進行している。このような粉末状のナノ粒子へのイオン注入技術を確立することは、現在、コア・シェル構造が中心のナノ粒子の合成方法とは別の新しい物性を付加する手法として広く用いられる可能性があるといえ、医療分野から電子部品にいたるまで広範な分野に大きな影響を与えることができると期待される。こうした中で、今回の軟 X 線分光法によるナノ粒子内部の注入イオンの電子状態を詳細に解析することは、ナノテクノロジー、中でもナノバイオ分野における新規分子イメージングプローブの標準的な解析方法の一つになっていくことが、期待される。

参考文献

- ・森田将史、佐々木玄、長町信治、瀧本竜哉、小松直樹、森川茂広、犬伏俊郎
磁性ナノダイヤモンドの創製と分子・細胞イメージングへの応用
第2回日本分子イメージング学会 (福井)
2007年6月28日
- ・森田将史、佐々木玄、長町信治、瀧本竜哉、小松直樹、森川茂広、犬伏俊郎
イオン注入法によるナノダイヤモンドの MRI 造影剤への利用
第35回日本磁気共鳴医学大会 (神戸)
2007年9月27日