

ナノダイヤモンドにイオン注入された常磁性イオンと
炭素原子との混成状態の電子状態の解析
**Analysis of electronic states of implanted paramagnetic ions
and hybridized carbon atoms**

森田将史^{1,2,3}, 原田慈久^{4,5,6,7}, 館山佳尚^{3,8}
Masahito Morita^{1,2,3}, Yoshihisa Harada^{4,5,6,7}, Yoshitaka Tateyama^{3,8}

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東京大学大学院工学系研究科, ⁵東京大学放射光連携研究機構,
⁶(独) 科学技術振興事業団 CREST, ⁷理化学研究所, ⁸(独) 物質・材料研究機構
¹iFReC, Osaka University・Biomedical Science Center, ²Shiga University of Medical Science・³PREST, JST・
⁴Graduate School of Engineering, The University of Tokyo・⁵Synchrotron Radiation Research Organization,
The University of Tokyo・⁶CREST, JST・⁷RIKEN・⁸NIMS

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 (ND) 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 Mn イオン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 ND 内部の Mn イオンの電子状態変化のアニール温度依存性を、軟 X 線吸収分光により調べた。

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 temperature dependency of electronic states of doped manganese using soft-X ray absorption spectroscopy.

キーワード: Nanodiamond, MRI

背景と研究目的: 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、イオン注入後のND内部でのMnイオンの電子状態を調べるために、L殻励起吸収スペクトルを取得し、注入後の処理条件の検討、および処理後の2価のMnイオンの割合を探ることを目的とした。

実験： 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SiO₂鏡面の乱反射スペクトルを用いる。試料には、 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ のMnイオンを注入した4nmのナノダイヤモンドND(Mn-ND)を異なる温度(400°C~800°C)でアニールしたものを用いた。サンプルは、10mm²x0.5mm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

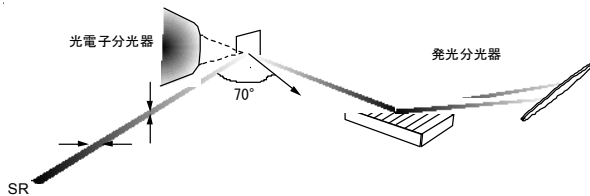


Fig.1 Schematic diagram of sample position

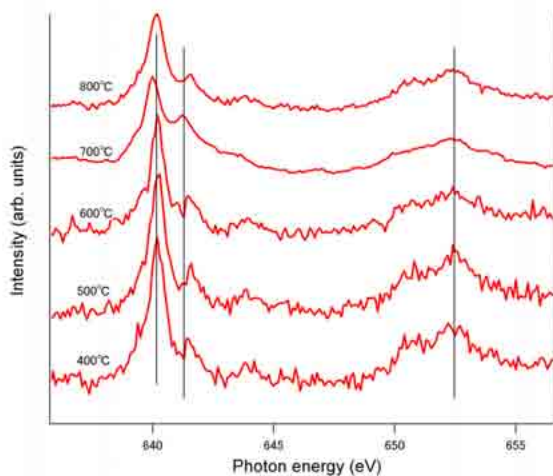


Fig.2 異なるアニール温度でのXASスペクトラム

で行った。

結果： 測定の結果、以下のことが分かった。

1. 500°C以上のアニール温度で、注入したMnイオンがほとんど2価の状態になっていると考えられるスペクトルになった。

2. 642eVあたりのピークを指標に比較すると、700°Cまでは、アニール温度を上げると、信号強度が大きくなるが、800°Cになると逆に信号強度が低下した。

以上の結果は、Mnが2価状態になるには、600~700°C程度でアニールするとよいが、それ以上の温度でアニールすると、内部のMnイオンの周りのダイヤモンド構造が変化してしまう可能性が示唆された。以上の結果から、イオン注入法後の効率的なMRI造影剤合成法に関する指針が得られたといえる。

考察と今後の展望： 今回、軟X線吸収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、アニール処理の温度の違いにより、注入したMnイオンの状態変化が異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。