

ナノダイヤモンドへの常磁性イオン注入後の局所構造解析 Local Structural Analysis of Nanodiamonds Implanted of Paramagnetic Ions

森田 将史^a, 原田 慈久^{b,c,d,e}, 館山 佳尚^{d,f,g}, 長町 信治^h
Masahito Morita^a, Yoshihisa Harada^{b,c,d,e}, Yoshitaka Tateyama^{d,f,g}, Shinji Nagamachi^h

^a大阪大学免疫学フロンティア研究センター, ^b東京大学大学院工学系研究科,
^c東京大学放射光連携研究機構, ^d(独)科学技術振興事業団 CREST, ^e理化学研究所,
^f(独)科学技術振興事業団 さきがけ, ^g(独)物質・材料研究機構, ^h(株)イオンテクノセンター

^aIFReC, Osaka University, Biomedical Science Center,
^bGraduate School of Engineering, The University of Tokyo,
^cSynchrotron Radiation Research Organization, The University of Tokyo, ^dCREST, JST, ^eRIKEN,
^fPREST, JST, ^gNIMS, ^hIon Technology Center Co., Ltd

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る基材として、ナノダイヤモンドを利用することを目指し、Mn⁺イオンをイオン注入した Mn-ND をアニール処理、空気酸化処理することで、MRI 造影剤として機能させることに成功した。今回は、注入後のイオン活性化に重要なアニール処理に注目し、ND 内部の Mn イオンと周りの炭素原子との温度依存的な構造変化を、Mn K 端硬 X 線吸収分光により調べた。

キーワード： MRI 造影剤、ナノダイヤモンド

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。これまでにイオン注入後のアニール処理が、安定な Mn イオンの構造維持に重要であることが分かってきた。

そこで本研究では、イオン注入後のアニール処理時の ND 内部での Mn イオンの炭素原子との結

合状態のアニール温度による違いを調べるために、Mn の K 殻 XAFS スペクトルを取得し、その安定性の構造基盤の温度依存性を探ることを目的とした。

実験：

試料には、 $1 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ の Mn イオンを注入した直後の 4nm の ND と、真空中で、700 度、2 時間のアニール処理したもの(サンプル名: as impla.)を用いた。アニール温度は、300、500、700、1000 度(サンプル名: a300、a500、a700、a1000)とした。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 K-edge X 線吸収スペクトルを、BL14B2 での 19SSD を用いた蛍光法にて測定した。測定は室温で行った。データ処理は、Athena 上でを行い、動径分布関数を求めた。

結果および考察：

測定の結果、以下のことが分かった。イオン注入直後の動径分布関数は、1 つのピークしか見られなかったが、300°C、2 時間のアニールにより、第一、および第二近接のピークが見られた(a300)。さらに、温度を上げていくと、第一近接のピーク強度が上昇したが、600、700 度を境に、ピーク強度は、低下した。さらに BL27 での ND 構成成分である炭素の電子状態分析から、285eV 近傍に見られる sp^2 信号が、800 度以上のアニール処理で増大していることがわかった。以上の結果から、MRI に効果があると期待される常磁性イオンである 2 価の電子状態をとるようにするには、アニールは、700 度程度が適しており、その以上の温度では、構造変化を引き起こしてしまうことが分かった。ここに、XAFS 測定は、今後の MRI 造影剤合成法の設計原理に有用な情報を提供できることが分かった。

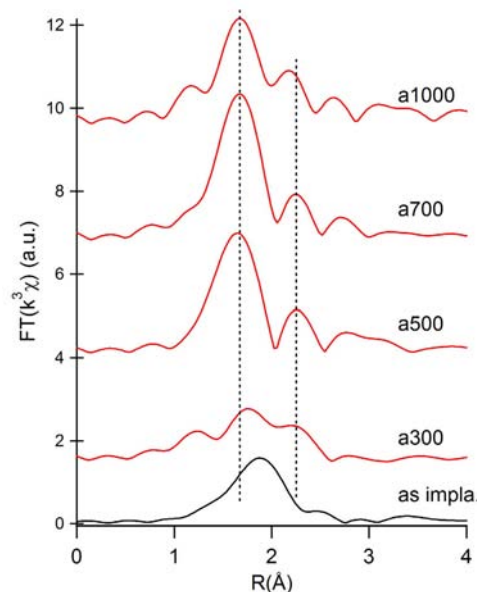


図 1. イオン注入後のアニール処理温度による動径分布関数の変化

参考文献：

- [1] Two-dimensional approach to fluorescence yield XANES measurement using a silicon drift detector. Tamenori Y., Morita M. and Nakamura T., *J. Synchrotron Rad.* **18**, 747-752 (2011)
- [2] Preparation of Fluorescent Diamond Nanoparticles Stably Dispersed under a Physiological Environment through Multistep Organic Transformations. Takimoto T, Chano T, Shimizu S, Okabe H, Ito M, Morita M, Kimura T, Inubushi T and Komatsu N. *Chemistry of Materials* **22**, 3462-3471 (2010)

※著者から提出された原稿中のあきらかな誤り（誤字・誤変換）やレイアウト、フォントの訂正を、編集作業の一環として実施しました。