

蛍光ナノダイヤモンド (Fluorescent nanodiamond)

外間 進悟、原田 慶恵
(大阪大学 蛋白質研究所)

細胞内の温度を計測するために、これまでに、タンパク質型、ポリマー型、蛍光低分子型温度センサーなど様々な温度センサーが開発されてきた。その中でも近年、ナノサイズのダイヤモンドが新たな温度センサーとして注目されている。タイプ I b に分類される人工ダイヤモンドは内部に 100 ppm 程度不純物として窒素原子を含んでいる。この窒素原子に空孔が隣接する窒素空孔中心(NVC: Nitrogen vacancy center) (図 1a)は 550 nm の光で励起されると 600-800 nm の蛍光を発する。このような蛍光性のダイヤモンドを物理的に粉碎することで得たナノサイズのダイヤモンドを、蛍光ナノダイヤモンド(FND: Fluorescent nanodiamond)と呼ぶ。FNDの蛍光は非常に安定で、褪色(ブリーチング)や明滅(ブリンキング)をおこさず長時間のイメージングが可能となる[1]。

図 1b に NVC のエネルギーダイアグラムを示す。NVC 内部に存在する電子はスピン三重項状態であり、基底状態は $m_s = 0$ と縮退した $m_s = \pm 1$ にエネルギー分裂している。このエネルギー分裂はゼロ磁場分裂(D)と呼ばれ、外部磁場のない状態では 2870 MHz 程度である。

興味深いことに、 $m_s = \pm 1$ から励起された電子は、その一部が項間交差を経て蛍光を発することなく、 $m_s = 0$ へと緩和する。一方、 $m_s = 0$ から励起された電子は蛍光を発して元の $m_s = 0$ へと緩和する。したがって、一定時間 NVC を光励起し続けると、ほぼ 100%の電子を $m_s = 0$ へと偏極させることができる。このように $m_s = 0$ へと高偏極した電子に、2870 MHz に相当するマイクロ波を照射すると $m_s = 0$ から $m_s = \pm 1$ へと電子スピン共鳴に基づく遷移が起こる。 $m_s = \pm 1$ へと遷移した電子の一部は、蛍光を発することなく $m_s = 0$ へと緩和することから、 $m_s = 0$ と $m_s = \pm 1$ の間で生じる磁気共鳴現象を蛍光強度の変化として計測することができる。このような現象は光検出磁気共鳴(ODMR: optically detected magnetic resonance)と呼ばれる。ゼロ磁場分裂 D は温度依存性を持つため、ODMRにより D の変化を計測することによって、温度計測を行うことができる(図 1c)[2, 3]。

1. 朽尾豪人、外間進悟、原田慶恵 *生化学* 86: 145-153 (2014)
2. Acosta V et al. *Phys. Rev. Lett.* 104: 070801 (2010)
3. Sotoma S et al. *Chem. NanoMat.* 4: 15-27 (2018)

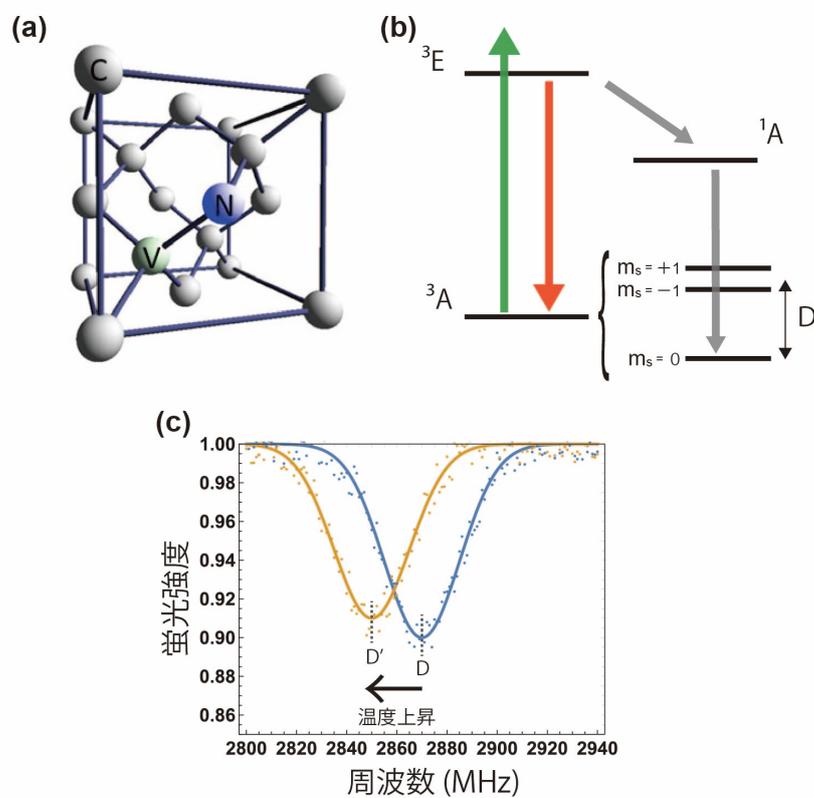


図1. 窒素空孔中心による温度計測原理

(a) ダイヤモンド結晶内部の窒素空孔中心模式図。C：炭素、N：窒素、V：空孔。(b) エネルギー準位模式図。(c) ODMR スペクトルの温度依存性。温度上昇による共鳴周波数の変化 ($D \rightarrow D'$) をスペクトルから求めることができる。