奈米鑽石

–紅外光譜、天文中的發現以及生物醫學方面的應用–

中央研究院原子與分子科學研究所　張煥正

近年來，鑽石憑藉著優異的特性，諸如高硬度、高熱導係數、半導體性等，在材料界大爲活躍，尤其被視爲下一代的電子材料，其許多的性質皆較現今所使用的矽晶片優良，使得鑽石在材料與電子界的應用上有很大的空間。在此同時，鑽石因爲擁有光學穿透性、化學穩定性、生物兼容性和不同基材薄膜的參雜能力，在生物感測器和生物晶片的領域中漸受重視。例如，實驗已證實以鑽石薄膜爲底的 DNA 晶片，其化學穩定性比矽晶片高。主要原因之一是 DNA 分子是以共價鍵的方式固定在鑽石表面，提供強而有力的吸附，是生物感測器耐用的首要關鍵。

本實驗室從事奈米尺度鑽石（diamond nanocrystals or nanodiamonds）的研究多年，研究內容包括了早期的紅外光譜與能量轉移動態學、天文奈米鑽石的鑑定與發現、至最近積極展開之生物醫學上的應用。在奈米的世界中，因爲粒子比一般微米粉末在直徑上小一千倍，在表面積上小一百萬倍，在體積上小十億倍，所以奈米級鑽石在性質上、應用上和測量方法上與傳統鑽石有很大的不同，這也是本計畫吸引人之處。

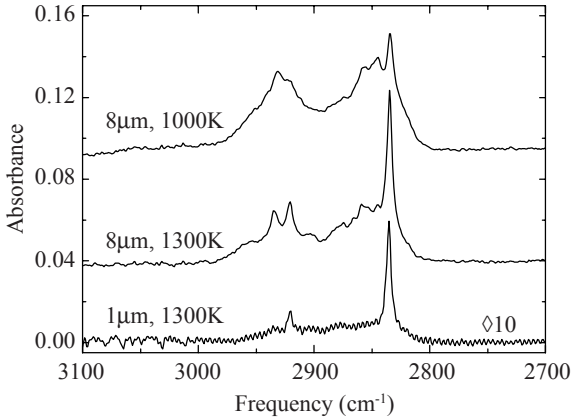
一、紅外光譜

隨著化學氣相沈積法（chemical vapor deposition, CVD）技術的進步，人工鑽石合成的方法日漸成熟，然而科學家們對於 CVD 鑽石成長的機制仍有爭議，其中之一即是氫原子在此過程中所扮演的角色。本研究的原始動機是想藉紅外光譜的分析來幫助我們有系統的去瞭解鑽石的生長機制，並經由對鑽石生長機制的瞭解來改善鑽石製程中的各項參數。鑽石表面 C-H 鍵的伸縮振動光譜及其能量轉移動態學是本項研究的主題 [1,2]。

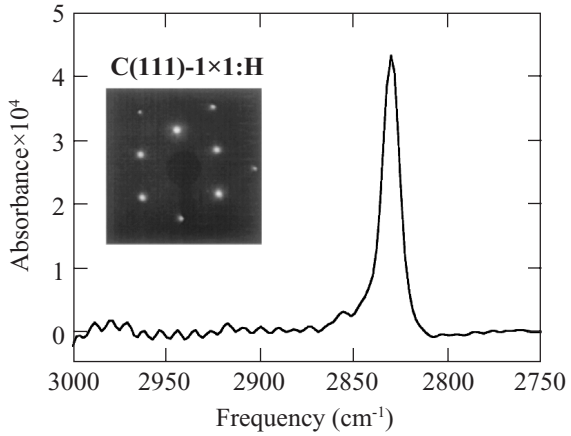
在鑽石合成中，奈米鑽石具有相當的重要性，它是由原子或分子過渡到傳統巨觀物質的里程碑。研究奈米鑽石表面的 C-H 振動光譜有一挑戰，即是奈米鑽石表面非常複雜，沒有固定一致的結構。然而，經由與本所林景泉和陳貴賢博士的合作，我們克服了這項難題。我們首先以微波或熱燈絲所產生的氫原子來氫化並蝕刻奈米鑽石，在高溫與眞空下去除附著於鑽石顆粒表面的石墨結構與其他雜質，再以一傅立葉轉換紅外光譜儀(FTIR spectrometer)取得氫化後奈米鑽石的紅外吸收光譜。在此同時，我們亦發展一巧妙的方法，成功的獲得鑽石單晶表面 C(111), C(110) 及 C(100)上 C-H 鍵的振動光譜，提供最準確的數據以供奈米鑽石研究的參考[3]。

圖一顯示經過微波電漿 (microwave plasma) 氫化並蝕刻後的奈米鑽石表面 C-H 鍵振動光譜，隨著微波溫度的升高(1000 → 1300 K)及樣品試片厚度的減少(8 → 1 μm)，此光譜有戲劇性的改變，在 2835 cm^{-1} 處的特徵吸收峰明顯的變窄與變高。經由與 C-H 鍵於鑽石單晶表面上振動光譜的比對，此吸收峰與 C(111)上的完全吻合（如圖二）。這項結果明白的表示鑽石表面的氫蝕刻作用(hydrogen etching)有非常高的方向性，在有氫原子的存在下，C(110)、C(100)和其他的表面極容易被蝕刻，而 C(111)仍然完整無缺。這高選擇性蝕刻的結果是同時受到熱力學與動力學所決定，與一般金屬表面上常見的可逆相轉變截然不同。

除了發現上述的氫蝕刻方向性外，在本工作中，我們亦深入的探討了相關的光譜溫度效應，即 C-H 鍵伸縮振動的去相(dephasing)行爲。我們出乎意料的發現在鑽石表面上的 C-H 鍵振動，其純去相時間(pure dephasing time)是遠較相對應的能量衰弛時間(energy relaxation time)長了十倍之多，這是非常異常的現象[2]。從光譜吸收峰的寬度，我們也估測了能量從 C-D 鍵的伸縮振動轉移至鑽石晶格的時間非常短，半衰期爲



圖一　奈米鑽石表面 C-H 鍵振動光譜



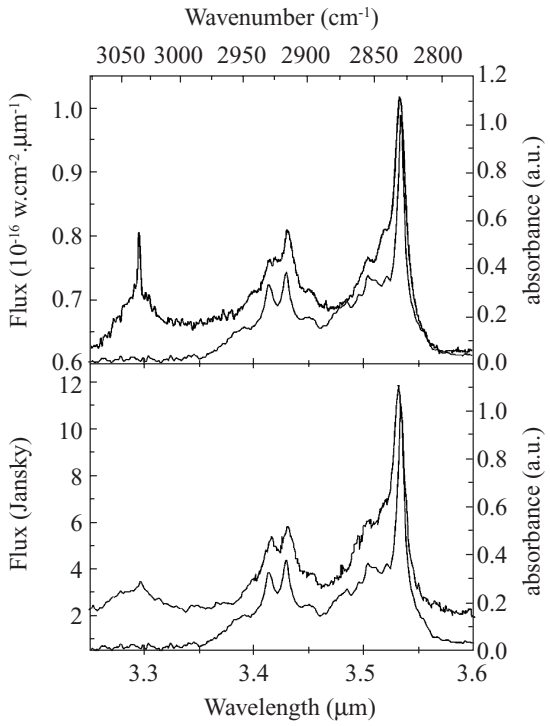
圖二　鑽石 C(111)表面 C-H 鍵振動光譜

0.2 ps，這是目前在非導體表面所發現的最快的能量轉移過程之一。

二、天文中的發現

鑽石的組成－碳是僅次於氫、氦和氧，宇宙間第四種常見的化學成分，因此「碳原子以鑽石的形式存在於外太空中」這個可能性早於 1969 年即由 Saslaw 及 Gaustad 所提出。在 1987 年時，Lewis 等科學家首先在原始隕石中提煉出直徑約 d = 3 - 5 nm 的鑽石顆粒，證實了外太空中的確含有與地球類似的鑽石物質。隨後，天文學家利用電腦模擬外太空星雲爆炸過程中奈米鑽石形成的機理，並預測奈米等級(d < 10 nm)的鑽石顆粒的確可以經由衝擊波(shock wave)的產生而形成。雖然天文學家展開全面的搜尋，但一直缺乏確切的光譜證據來支持這項有趣的想法。

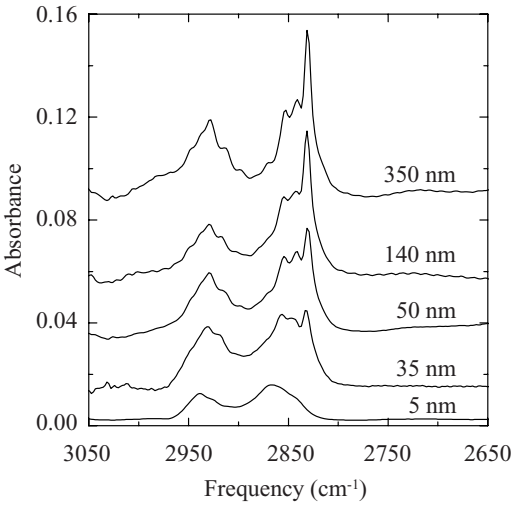
自從天文學家在人造衛星上裝置了紅外線望遠鏡後，天體發展有了全新的面貌。1982 年發射的「紅外線天文衛星」和發射的「紅外線太空天文台」，在中紅外光區約 3000 cm^{-1} 處取得非常清晰的放射光譜(emission spectra)。1999 年，三位法國天文學家 Guillois、Ledoux 及 Reynaud 發現在金牛座(Taurus)附近黑暗星雲內其中兩顆星(Elias 1 和 HD 97048)的紅外線光譜有一對神秘的放射譜線存在，而這對譜線和本實驗室所測得的吸收譜線非常相似，特別是在 3.43 μm 和 3.53 μm 同時出現令人驚訝的吻合(如圖三)：2831 cm^{-1} 處的吸收峰與 C-H 在 C(111) 表面上的振動相同，而 2916/2928 cm^{-1} 處的吸收峰與 C-H 在 C(100) 表面上的振動相同。這絕佳的吻合是奈米鑽石存在於外太空中的第一次光譜證明[4]。



圖三　天文放射光譜與實驗室吸收光譜的比較

根據我們的結果和經過詳細光譜的比對，Guillois 等人更進一步估計在這兩顆星附近的奈米鑽石溫度約爲 1000 K，數量各爲 10^{-10} - 10^{-9} $M_\odot$ ，其中 $M_\odot = 2 \times 10^{30}$ kg 爲太陽系的總質量。

除了溫度和數量外，我們的實驗結果亦透露出太空奈米鑽石顆粒大小的訊息。例如，當實驗用的鑽石顆粒大於 100 nm 時，其紅外光譜在 2835 cm^{-1} 處的特徵吸收非常明顯；然而，當實驗的鑽石顆粒小於 35 nm 時，此吸收峰變得太弱而甚至不可見(圖四)，與天文觀測的紅外線放射光譜並不一致。這項結果指出太空奈米鑽石雖然微細，但直徑仍可大於 35 nm [5,6]。

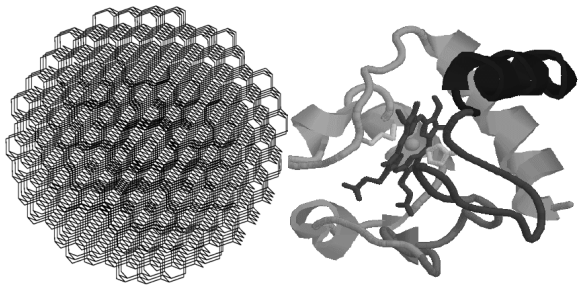


圖四　奈米鑽石表面 C-H 鍵振動光譜與顆粒大小的關係

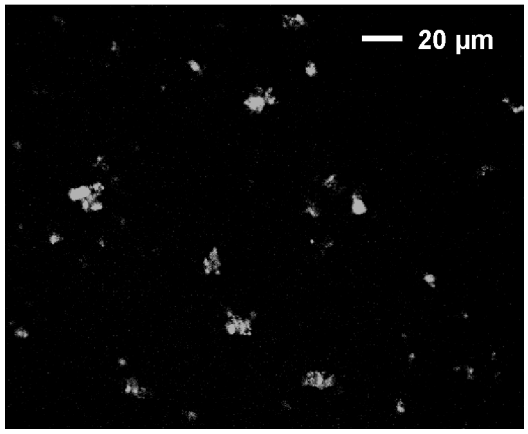
三、生物醫學方面的應用

近年來，奈米生物技術(nanobio-technology)不但是報章雜誌最熱門的科學報導題材，也是國家重點推動的研究項目之一。許多的研究嘗試利用奈米尺度的材料做成極微小裝置或儀器來從事醫療檢測、疾病治療、藥物釋放、生物移植、仿生物感測、基因療法、免疫診斷、磁振造像顯影劑等應用。鑽石由於硬度高、耐磨、抗腐蝕，奈米尺度 ($d < 10$ nm) 的鑽石多爲球形，摩擦力小，是符合上述目的的理想材料。經生物分子修飾後的鑽石具有高耐用度及生物相容性，故能成爲人工心臟瓣膜、人工髖部、血管擴張瓣的基礎及表面包覆材料，而奈米鑽石亦可成微生物檢測器的基質。

在強酸中，鑽石表面很容易的經由氧化與羧化以 COOH 或其他 C=O、C-O-C 官能基做結尾(termination)，形成親水性的鑽石顆粒，而這些官能基可與蛋白質或 DNA 的氨基(-NH_2)起非共價鍵的鍵結作用。本實驗室選擇細胞色素(cytochrome *c*)及肌血球素(myoglobin)來研究奈米鑽石與蛋白質的作用，使用的鑽石顆粒大小有 5 nm 和 100 nm 兩種[7]。初步結果顯示表面官能基化後的奈米鑽石對鹼性蛋白質如細胞色素有極佳的吸附力，在不同的酸鹼度下對不同的蛋白質有選擇性的物理吸附，由蛋白質的 pI 值所決定。除了觀察到此現象，我們亦嘗試將酵母細胞色素(yeast cytochrome c)以化學鍵的方式固定於



圖五　奈米鑽石-細胞色素 c 錯合物之示意圖



圖六　共軛焦雷射掃描螢光顯微鏡下所見經螢光標籤後的 5 nm 奈米鑽石顆粒

奈米鑽石表面上。酵母細胞色素在可見光區 409 nm 處有一很強的吸收峰可供檢測，並含有單一個自由的半胱氨酸(cysteine)分子以供化學鍵結，我們利用此分子上的 S-H 官能基及一般免疫學上常用的異雙官能基交叉連結物(heterobi-functional cross-linkers)，成功的將此蛋白質經由特定的區域固定在 5 nm 鑽石顆粒上(如圖五)。

親水性奈米鑽石對鹼性蛋白質或聯胺(polypeptides) 的良好吸附力可被應用在奈米螢光粒子的製造上(如圖六所顯示)，其未來應用之一是利用奈米鑽石緊密的吸附住特異的生物分子（如抗原），加以螢光標籤後，注入活體生物體內結合核磁醫學及光學造影技術來對活體內奈米粒子進行觀測。

另外一個奈米鑽石應用於生物醫學的例子是在生物質譜。由於鑽石在紫外-可見光區具有極佳的光穿透性，加上選用之 100 nm 尺度的鑽石顆粒具有遠高於一般質譜儀質量檢測上限的分子量，意即奈米鑽石的訊號不致干擾所欲分析的蛋白質。當特定的蛋白質被親水性(或疏水性)奈米鑽石吸附後，我們可以基質輔助雷射脫附游

離法(MALDI)結合飛行式質譜儀(time-of-flight mass spectrometer)來分析選擇性吸附於奈米鑽石表面的蛋白質種類，而達到檢定的目的。可以預期的是這方面的應用將相當廣泛，這也是本實驗室的目前研究工作重點之一。

參考資料

[1] H.-C. Chang, J.-C. Lin, J.-Y. Wu and K.-H. Chen, *J. Phys. Chem.,* **99**, 11081 (1995).

[2] J.-C. Lin, K.-H. Chen, H.-C. Chang, C.-S. Tsai, C.-E. Lin and J.-K. Wang, *J. Chem. Phys*., **105**, 3975 (1996).

[3] C.-L. Cheng, H.-C. Chang, J.-C. Lin, K.-J. Song and J.-K. Wang, *Phys. Rev. Lett.,* **78**, 3713 (1997).

[4] C.-F. Chen, C.-C. Wu, C.-L. Cheng, S.-Y. Sheu and H.-C. Chang, *J. Chem. Phys.,* **116**, 1211 (2002).

[5] S.-Y. Sheu, I.-P. Lee, Y. T. Lee and H.-C. Chang, *Astrophys. J.,* **581**, L55 (2002).

[6] Y.-R. Chen, H.-C. Chang, C.-L. Cheng, C.-C. Wang and J. C. Jiang, *J. Chem. Phys.,* **119**, 10626 (2003).

[7] L. C. L. Huang and H.-C. Chang, *Langmuir* (in press).