

## 磁気分画したフェルカルボトランの磁気異方性

石川真守<sup>1</sup>, 大多哲史<sup>2</sup>, Suko Bagus Trisnanto<sup>1</sup>, 山田努<sup>1</sup>, 吉田敬<sup>3</sup>, 竹村泰司<sup>1</sup>  
 (<sup>1</sup>横浜国立大学, <sup>2</sup>静岡大学, <sup>3</sup>九州大学)

Magnetic anisotropy of magnetically fractionated Ferucarbotran  
 Mamoru Ishikawa<sup>1</sup>, Satoshi Ota<sup>2</sup>, Suko Bagus Trisnanto<sup>1</sup>, Tsutomu Yamada<sup>1</sup>, Takashi Yoshida<sup>3</sup>,  
 Yasushi Takemura<sup>1</sup>  
 (<sup>1</sup>Yokohama National Univ., <sup>2</sup>Shizuoka Univ., <sup>3</sup>Kyushu Univ.)

### はじめに

がんの磁気温熱治療において、磁性ナノ粒子を十分に発熱させることが課題であり、そのために磁性ナノ粒子の磁気特性を解明する必要がある。本研究では磁性ナノ粒子の磁気特性を示す指標として磁気異方性に着目した。試料の異方性定数や異方性エネルギーを得るために、磁化容易軸方向と磁化困難軸方向の磁化特性の差から算出する方法、交流磁化率から算出する方法を用いた。また、本研究では、MRI 造影剤に臨床利用されている Resovist®の有効成分であるフェルカルボトランを特定の粒径群に磁気分画した3種類の磁性ナノ粒子を測定試料とした。それぞれの磁化特性、交流磁化率から異方性定数、異方性エネルギーを算出し、評価した。

### 実験方法・結果

測定粒子はフェルカルボトラン (Ferucarbotran,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) を磁気分画した MS1、MS2、MS3 (名糖産業株式会社、実効コア粒径は MS1 : 21.6 nm, MS2 : 10.7 nm, MS3 : 6.2 nm)<sup>1)</sup> を使用した。それぞれ液中試料とエポキシ樹脂で固めた固定試料を作製した。固定試料においては、無磁場下で固定した無配向固定試料と  $\mu_0 H = 720$  mT の直流磁場中で固定し粒子の磁化容易軸を揃えた配向固定試料の2種類を作製した<sup>2)</sup>。配向固定試料は磁化容易軸に対して平行方向と垂直方向に励磁をし、試料の磁化容易軸方向、磁化困難軸方向の磁化特性を測定した。磁性ナノ粒子の濃度は鉄換算として 28 mg-Fe/mL、2 mg-Fe/mL に調整した。そして、それぞれの試料の直流磁化特性、交流磁化特性 (磁場強度  $\mu_0 H = 5, 20$  mT、周波数: 1–100 kHz)、交流磁化率 (磁場強度  $\mu_0 H = 0.04$  mT、周波数: 100 Hz–1 MHz) の測定を行った。

MS1 の配向固定試料の磁化容易軸方向と磁化困難軸方向の直流磁化特性を Fig. 1 に示す。この2曲線の差は磁気異方性に起因している。また、MS1 の交流磁化率実部と虚部のグラフを Fig. 2 に示す。これらの結果から異方性定数や、異方性エネルギーを算出し評価した。詳細なデータは当日発表する。

### 参考文献

- 1) T. Yoshida *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **114**, 173908, 2013.
- 2) G. Shi *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **473**, 148, 2019.

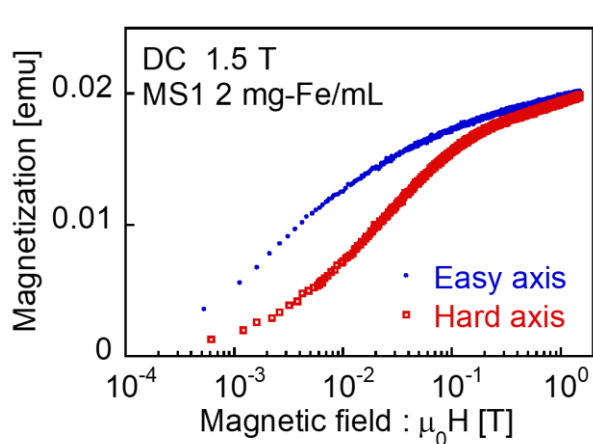


Fig. 1 DC magnetization characteristics of MS1.

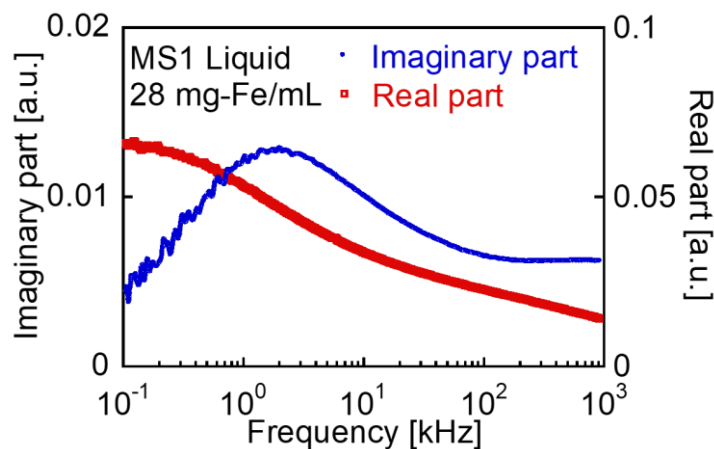


Fig. 2 Real and imaginary parts of AC susceptibility of MS1.

## 磁化容易軸を配向させた超常磁性ナノ粒子の FORC 測定

笹岡英将<sup>1</sup>, 楊超<sup>1,2</sup>, Suko Bagus Trisnanto<sup>1</sup>, 小林樹<sup>1</sup>, 山田努<sup>1</sup>, 宋増禄<sup>2</sup>, 大多哲史<sup>3</sup>, 竹村泰司<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>横浜国立大学, <sup>2</sup>南京工業職業技術大学, <sup>3</sup>静岡大学)

FORC measurement of superparamagnetic nanoparticles with oriented easy axis

Eisuke Sasaoka<sup>1</sup>, Chao Yang<sup>1,2</sup>, Suko Bagus Trisnanto<sup>1</sup>, Itsuki Kobayashi<sup>1</sup>, Tsutomu Yamada<sup>1</sup>,  
Zenglu Song<sup>2</sup>, Satoshi Ota<sup>3</sup>, Yasushi Takemura<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Yokohama National Univ., <sup>2</sup>Nanjing Vocational Univ. of Industry Technology, China, <sup>3</sup>Shizuoka Univ.)

### はじめに

磁性ナノ粒子の医療応用として、磁気ハイパーサーミアや磁気ナノ粒子イメージングなどが挙げられる。これらの医療応用において、ナノ粒子の磁化特性を解明することは重要となる。本研究では、MRIの造影剤として用いられている Resovist<sup>®</sup>について、First-Order-Reversal-Curve (FORC) 解析<sup>1,2)</sup>を行い、磁性ナノ粒子の磁化反転挙動を測定した。

### 実験方法と結果

本研究では、Resovist<sup>®</sup>をエポキシ樹脂と混合し、無磁場下で固定させた無配向固定試料、及び $\mu_0H = 870$  mTの静磁場下で固定させた配向固定試料<sup>3)</sup>を作製した。これらの濃度は 2.8 mg-Fe/ml とした。これらの試料について、通常の VSM によるメジャー LOOP とマイナー LOOP に加え、FORC 測定を行った。配向試料では磁場印加方向を容易軸と困難軸の 2 方向とした。

Fig. 1, 2 は、配向固定させた Resovist<sup>®</sup>における容易軸方向での測定結果である。Fig. 2 は磁化反転の強弱を表す分布で、縦軸は掃引を反転させたときの磁場 $\mu_0H_r$  [mT]、横軸を印加磁場 $\mu_0H$  [mT]で表示している。また、Fig. 2 における特徴のある a~c の範囲は、Fig. 1 の曲線における a~c と対応している。これらの結果から、容易軸方向での FORC 分布は Hc 軸および Hu 軸に沿っていることが分かる。特に Hc 軸に沿った分布は保磁力の発現を表していて、これは Fig. 1 から $\mu_0H = 0.5$  mT ほどであることが確認できる。このように保磁力が生じることはマイナー LOOP から確認され、超常磁性を示す Resovist<sup>®</sup>を配向させることで、磁化が容易軸方向に束縛されるため、この束縛から磁化を反転させるために保磁力が生じたと考えられる。

当日はこの結果についての詳細の他、無配向固定試料と配向固定試料の困難軸方向での測定結果、またそれらの比較検討について報告する。

### 参考文献

- 1). 岡本聡, までりあ, 第 56 巻, 第 9 号, (2017).
- 2). C. Pike *et al*, *J. Appl. Phys.*, 85, 6660, (1999).
- 3). G. Shi *et al*, *J. Magn. Mater.*, Vol.473, 148, (2019).

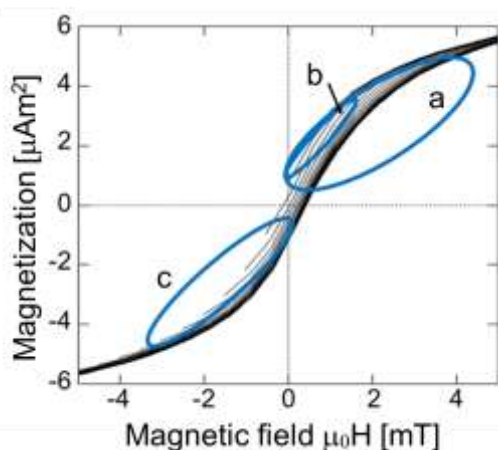


Fig.1 Reversal curves of the easy axis sample.

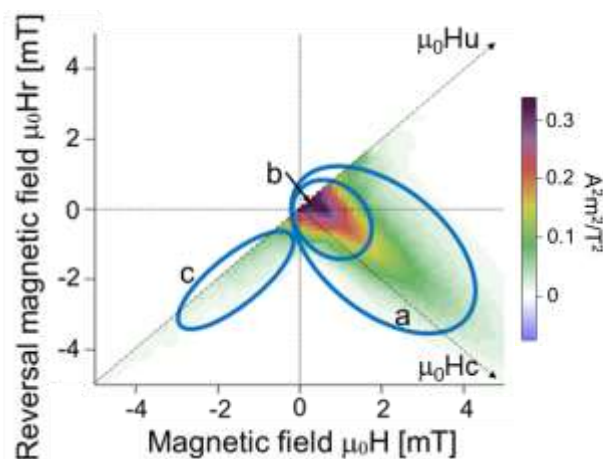


Fig.2 FORC diagram of the easy axis sample.

## 直流磁場により配向制御した磁性ナノ粒子の交流磁化率

野口翔矢<sup>1</sup>, Suko Bagus Trisnanto<sup>1</sup>, 山田努<sup>1</sup>, 大多哲史<sup>2</sup>, 竹村泰司<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>横浜国立大学, <sup>2</sup>静岡大学)

AC magnetic susceptibility of magnetic nanoparticles whose orientation is controlled by DC magnetic field  
Shoya Noguchi<sup>1</sup>, Suko Bagus Trisnanto<sup>1</sup>, Tsutomu Yamada<sup>1</sup>, Satoshi Ota<sup>2</sup>, Yasushi Takemura<sup>1</sup>  
(<sup>1</sup>Yokohama National Univ., <sup>2</sup>Shizuoka Univ.)

### はじめに

磁性ナノ粒子を用いた磁気ハイパーサーミア治療において、交流磁場下での磁性ナノ粒子の発熱効率向上のため、磁気特性の解明が必要である。本研究では、磁性ナノ粒子の磁気的な特性を示す指標として交流磁化率<sup>1,2)</sup>に着目した。磁性ナノ粒子に直流磁場を印加することで粒子の配向状態<sup>3,4)</sup>を制御しながら、低振幅の交流磁場を印加し交流磁化率の測定を行うことで、磁気緩和がどのように変化するかの評価を行った。本研究では、MRIの造影剤として承認されているResovist<sup>®</sup>、その有効成分であるフェルカボトラン、およびそれを特定の粒形群に磁気分画したものを測定試料とした。

### 実験方法・結果

測定粒子はResovist<sup>®</sup> ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、その有効成分であるフェルカボトランおよびそれを磁気分画することにより得られたMS1、MS2(名糖産業株式会社)を使用した。これらの磁性ナノ粒子の濃度はいずれも28 mg-Fe/mlとし液中状態で測定を行った。測定条件は交流磁場振幅を $\mu_0 H = 0.09$  mT、励磁周波数を0.1–50 kHzとし、直流磁場を交流磁場に対して垂直方向および平行方向に印加し、その磁場強度は最大で $\mu_0 H = 20$  mTとした。

Resovist<sup>®</sup>の測定結果に関して、直流磁場を印加しながら測定した交流磁化率実部 $\chi'$ の結果をFig. 1に、交流磁化率虚部 $\chi''$ の結果をFig. 2に示す。Fig. 1に関して、印加する直流磁場を大きくすると粒子がより強く配向されるため、交流磁化率実部は各周波数において小さな値となった。また、周波数増加に伴い値が減少する結果となったが、これは粒子の回転が印加交流磁場に追従できなくなっているためだと考えられる。Fig. 2に関して、磁気緩和時間に対応する磁化率虚部のピーク周波数も直流磁場が大きくなると高周波側にシフトすることが確認された。これより、配向の影響により粒子の回転が妨げられ磁気緩和時間が小さくなったと考えられる。実部・虚部において、同じ磁場強度の直流磁場を印加した場合、垂直印加時よりも平行印加時のほうが配向の影響が大きいことが確認された。詳細なデータは当日発表する。

### 参考文献

- 1) T. Yamaminami *et al*, *J. Magn. Magn. Mater.* **517**, 167401, 2021
- 2) T. Yoshida *et al*, *J Appl. Phys.*, **111**, 053901, 2012
- 3) R. Onodera *et al*, *IEEE Trans Magn.*, **57**, 6100605, 2021
- 4) G. Shi *et al.*, *J. Magn. Magn. Mater.*, **473**, 148, 2019

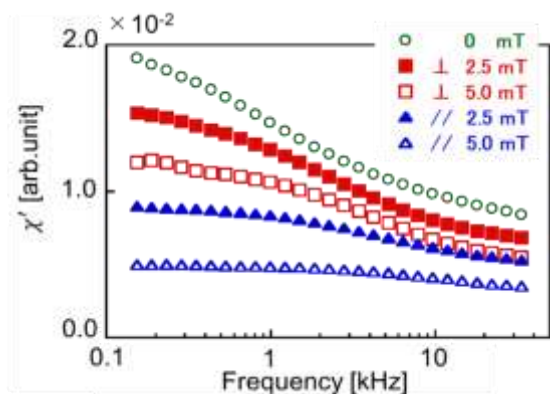


Fig. 1 Real part of AC susceptibility of Resovist measured under different DC magnetic field.

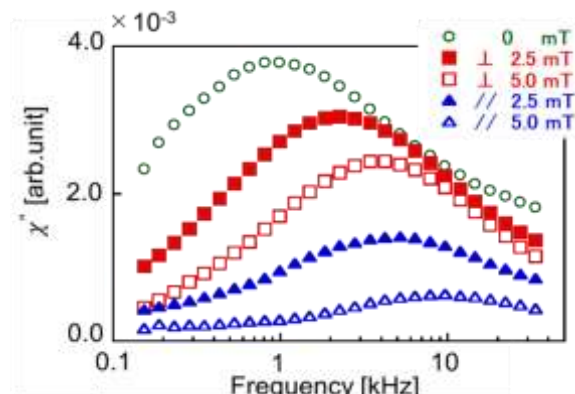


Fig. 2 Imaginary part of AC susceptibility of Resovist measured under different DC magnetic field.

# 磁性ナノ粒子の DC 磁場を重畳させた交流磁化過程の解析

喜多英治<sup>1,2)</sup>、小野寺礼尚<sup>3)</sup>、岸本幹雄<sup>2)</sup>、柳原英人<sup>2)</sup>  
 (筑波大学応用加速器<sup>1)</sup>、筑波大学数理物質系<sup>2)</sup>、茨城高専<sup>3)</sup>)

Experimental and simulation studies of dynamic MH loop with DC magnetic field of magnetic nanoparticles

E. Kita<sup>1)</sup>, R. Onodera<sup>2)</sup>, M. Kishimoto<sup>1)</sup> and H. Yanagihara<sup>1)</sup>

(University of Tsukuba<sup>1)</sup>, NIT Ibaraki college<sup>2)</sup>)

## はじめに

ナノ粒子の交流磁場応答は磁気温熱治療の発熱源やナノ粒子イメージング(MPI)の検知手段として応用が期待されている。AC 磁場単独ではなく DC 磁場を重畳することによって、治療と診断の同時進行や、応用上の特性の制御につながることを期待される。これまでに市販の超常磁性ナノ粒子分散体 (Resovist®) と球形強磁性ナノ粒子分散体について、DC 磁場重畳での交流磁化曲線を測定した[1]。この発表では両者の測定結果を比較し、2 準位モデルによるシミュレーションを用いて解析する。

## 動的磁化曲線と DC 磁化曲線

Fig.1に Resovist®の動的磁化過程の計測結果を示す。[1] AC 磁場の周波数と振幅は 58kHz、70mT、0~50mT の DC 磁場を AC 磁場と平行に印加した。図中の DC 磁場 0mT のデータに VSM で測定した DC 磁化曲線を点線で重ねて示した。DC 測定では、磁化曲線は保磁力を持たないが、交流磁化曲線は明白な保磁力を示した。DC 磁場の印加により磁化曲線は印加方向に単純にシフトし、ヒステリシス領域での形状変化は小さい。振動磁場が DC 測定でのヒステリシスの領域を超えると、ループ面積は急激に減少する。

## 解析

交流磁場による動的磁化曲線について、2 準位モデル[2,3]を用いてシミュレーションを行った。Fig.2に、温度 100K で磁気異方性エネルギー $10^4\text{J/m}^3$ 、飽和磁化 $10^5\text{A/m}$ 、体積 $10^{-24}\text{m}^3$ のモデル物質に対して、磁場振幅 0.1T の交流磁場を磁気異方性主軸に平行に印加したときの磁化曲線のシミュレーション結果を示す。周波数 30kHz では、ほとんど保磁力を示さないが、500kHz 以上では顕著な保磁力を示す。このことから、磁気緩和による周波数依存性を再現できていると考えている。DC 磁場重畳の効果もシミュレーションで確認する予定である。

## 参考文献

- 1) 小野寺ほか、日本磁気学会学術講演会 16aC-8 (2020).
- 2) J. Carrey *et al.*, JAP **109**, 083921 (2011).
- 3) J. J. Lu, *et al.*, JAP **76**, 1726 (1994).

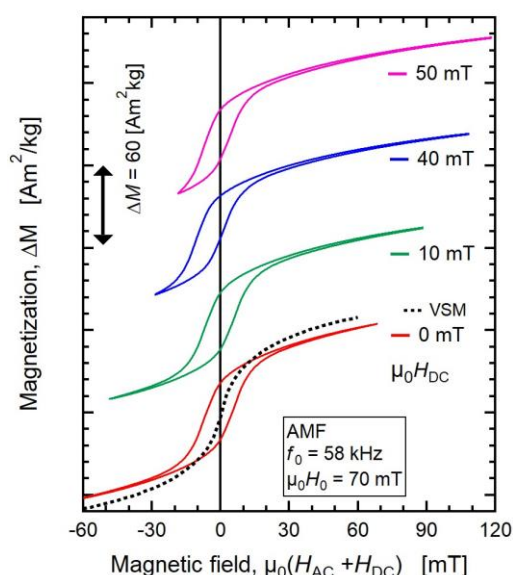


Fig. 1. Dynamic magnetization curves of Resovist®. A dotted line shows a DC magnetization curve.

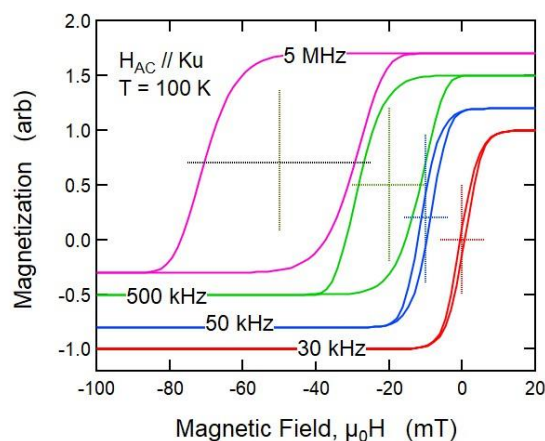


Fig. 2. Simulation of dynamic MH curves as a function of measuring frequency.

## 交流磁場下における液中酸化鉄ナノ粒子の物体回転観測

諏訪 雅頼, 川東 慎太郎, 塚原 聡  
(大阪大学 大学院理学研究科)

Physical rotation of iron oxide magnetic nanoparticles under alternating magnetic field

M. Suwa, S. Kawahigashi, S. Tsukahara  
(Graduate School of Science, Osaka University)

### 緒言

磁性ナノ粒子 (MNP) は磁場を用いて非接触に操作可能で、ナノメートルサイズであることから微小空間の力学特性を測定するためプローブとして期待される。しかし、交流磁場中での MNP 自体の回転運動 (物体回転) には MNP 内での磁化の回転 (内部回転) が影響し複雑である。最近、減衰振動磁場下における酸化鉄 MNP の物体回転を磁気直線二色性 (MLD: 磁場に対し平行および垂直方向の電場を持つ直線偏光の吸光度差) から高感度で観測できることが分かった<sup>[1]</sup>。我々が用いた減衰振動磁場は、周波数 10 kHz ~ 80 kHz, 初期振幅は ~0.5 T と比較的強い振動磁場であるが、周波数は離散的にしか変えられず、減衰の時定数は 0.2 ms 程度と短い。本研究では、定常的な交流磁場下における MNP 回転運動の磁場周波数や振幅への依存性を調べた。

### 実験

共沈法によりマグヘマイト MNP (粒径:  $12.2 \pm 0.4$  nm) を合成し、MLD 測定のためイオン交換水で希釈した (濃度 ~  $60 \mu\text{g mL}^{-1}$ )。また、グリセロールの添加により粘性率を変えた。MLD 観測用のコイルや光学系は、以前の報告<sup>[1]</sup>と同様のものを用い、Voigt 配置で測定した。コイルにバイポーラ電源を接続し、周波数 10 Hz ~ 10 kHz, 振幅 1 mT ~ 20 mT の定常的な交流磁場を発生させた。磁場に対して  $45^\circ$  の偏光面を持つ直線偏光をコイル内の試料溶液に入射し、磁場と平行および垂直な偏光成分の透過光強度を測定、MLD を計算した。

### 結果と考察

交流磁場下におけるマグヘマイト MNP 分散溶液の MLD の波形を Fig. 1 に示す。MLD は MNP の配向によって生じるため、この波形は回転運動を表す。MLD のピーク値は周波数に依存しないことから、磁場の各極値で配向が平衡状態に達していることが分かる。一方、バレー値は周波数とともに増加した。これは、周波数に伴って配向が緩和する時間が減少するためと考えられる。さらに、周波数の増加に伴い MLD 波形の位相のずれが観測された。

力学プローブへの応用を目指し、粘性率依存性も調査した。MLD の振幅は粘性率増加に対して単調に減少し、その減少曲線は周波数で異なった。この周波数依存性を用いれば、測りたい粘性の範囲毎に感度を最適化することが可能と考えられる。また、粘性率増加に伴い位相差の増大が観測された。位相は MNP 濃度に依存しないため、粘性測定のパラメータとして有用と考えられる。

### 参考文献

- 1) M. Suwa, A. Uotani, S. Tsukahara, *Appl. Phys. Lett.*, **116**, 262493 (2020)

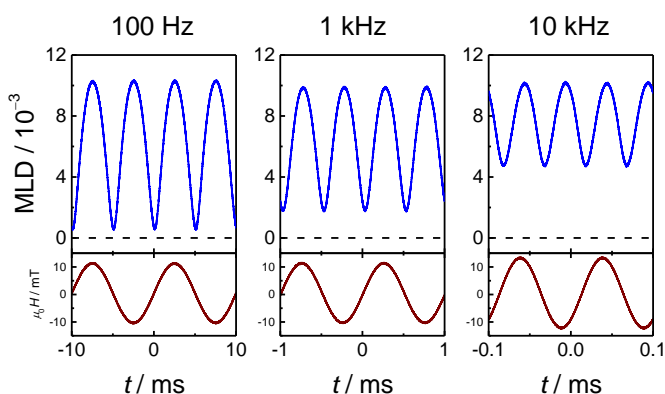


Fig. 1 MLD 波形の磁場周波数変化。上: MLD, 下: 磁場

# 磁性ナノ粒子のネール緩和とブラウン緩和の複合磁化応答モデル

大多哲史<sup>1</sup>, 宮澤良真<sup>1</sup>, 永田大貴<sup>2</sup>, 二川雅登<sup>1</sup>, 竹村泰司<sup>2</sup>  
(<sup>1</sup>静岡大学, <sup>2</sup>横浜国立大学)

Complex magnetization dynamics of Néel and Brownian relaxations in magnetic nanoparticles

S. Ota<sup>1</sup>, R. Mayazawa<sup>1</sup>, D. Nagata<sup>2</sup>, M. Futagawa<sup>1</sup>, and Y. Takemura<sup>2</sup>

(<sup>1</sup>Shizuoka University, <sup>2</sup>Yokohama National University)

## はじめに

磁性ナノ粒子を用いたがん温熱治療や医療イメージングを始めとする医療応用は盛んに研究されている。粒子が液体中に分散した状態では、磁化本来の緩和機構であるネール緩和に加えて、粒子の物理的回転が影響するブラウン緩和が生じる。従来では、ネール緩和にブラウン緩和が重畳するというモデルが考えられていた<sup>1,2</sup>。本研究では、単純な重ね合わせでは表現できないネール緩和とブラウン緩和のモデルを提案した。超常磁性的なシングルコア、マルチコア、ナノフラワー、強磁性的なシングルコア、立方構造という異なる5つの構造の粒子について、磁化応答の実測から磁気緩和特性を評価した。

## 実験方法・結果

実験に用いた5種類の酸化鉄ナノ粒子について、超常磁性的なシングルコア構造 (CMEADM-004, S1)、マルチコア構造 (Ferucarbotran, S2) の粒子は名糖産業株式会社から提供いただいた。ナノフラワー構造 (synomag<sup>®</sup>-D, S3)、立方構造 (BNF-starch, S4) の粒子は Micromod 社から、強磁性的なシングルコア構造 (M-300, S5) はシグマハイケミカル社から購入した。粒子の物理的回転を防ぐため樹脂で固定した固体試料と、純水中に分散した液体試料を各粒子に関して用意した。講演において掲載する磁性ナノ粒子の透過型電子顕微鏡像は、横浜国立大学機器分析評価センターに測定いただいた。

Fig. 1 に振動試料型磁力計 (VSM) を用いて磁場強度 0–1200 kA/m の範囲で計測した磁化曲線を示した。固体試料の保磁力について、S1, S2, S3 ではほとんど確認されないが、S4, S5 について明確に確認され、S4, S5 が強磁性的であることが分かる。磁化回転により粒子自体も回転可能な液体試料では、異方性エネルギーが実効的に減少するため、構造に関係なく超常磁性的であった<sup>3</sup>。また、特に S1 に関しては、液体試料の磁化曲線が固体試料と同様であったことから、異方性エネルギーの小さな粒子であると考えられる。対して S2, S3 に関しては、固体試料においても、超常磁性的な磁気特性が確認された一方で、液体試料の磁化曲線と異なっているため、S1 と比較して異方性エネルギーの大きな構造を有していると考えられる。講演では、交流磁化曲線から解析した励磁周波数に依存した磁気緩和に関する計測結果と、ネール緩和とブラウン緩和を考慮した磁化応答モデルを用いた解析について詳細に述べる。

## 謝辞

本研究の一部は、科研費 20H05652、20H02163 の助成を受けて実施した。

## 参考文献

- 1) R.E. Rosensweig, *J. Magn. Magn. Mater.*, **252**, 370–374 (2002).
- 2) S. Ota, and Y. Takemura, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 28859–28866 (2019).
- 3) S. Ota, and Y. Takemura, *Appl. Phys. Express*, **10**, 085001 (2017).

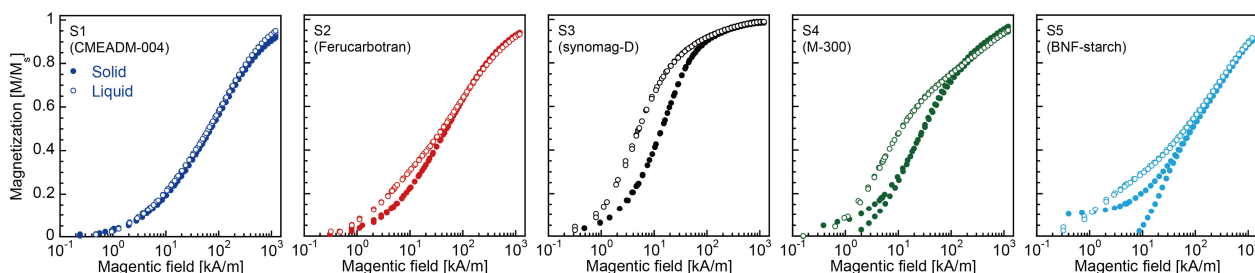


Fig. 1 Magnetization curves of measured magnetic nanoparticles in solid and liquid under magnetic fields of 0–1200 kA/m .