

磁性ナノ粒子の構造に依存した磁気緩和の評価

大多哲史¹, 宮澤良真¹, 永田大貴², 二川雅登¹, 竹村泰司²

(¹静岡大学, ²横浜国立大学)

Evaluation of magnetic relaxations of magnetic nanoparticles depended on particle structure

S. Ota¹, R. Mayazawa¹, D. Nagata², M. Futagawa¹, and Y. Takemura²

(¹Shizuoka University, ²Yokohama National University)

はじめに

磁性ナノ粒子のがん温熱治療や磁気粒子イメージング(Magnetic particle imaging: MPI)といった医療応用を考える際に、磁気緩和の評価は必要不可欠である。著者らは、シングルコア、マルチコア、鎖状構造の磁性ナノ粒子について、交流磁化計測を実施し、双極子相互作用の影響で磁気異方性がマルチコア構造では低下、鎖状構造では実行的に増加することを示した¹⁾。また、高速で応答するパルス磁場を印加することで、磁化の緩和過程を実験的に観測し、ネール緩和の後にブラウン緩和が生じる二段階の緩和現象を観測した²⁾。本研究では、超常磁性的なシングルコア (S1)、マルチコア (S2)、ナノフラワー (S3)、強磁性的なシングルコア (S4)、立方構造 (S5) という異なる5つの構造の粒子について、磁気緩和特性を評価した。

実験方法・結果

粒子の物理的回転を生じないよう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。超常磁性的なシングルコア構造 (CMEADM-004)、マルチコア構造 (Ferucarbotran) 構造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[®]-D)、立方構造 (BNF-starch) の粒子は Micromod 社から、強磁性的なシングルコア構造 (M-300) はシグマハイケミカル社から購入した。講演で載せ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センターに測定いただいた。

Fig. 1 に振動試料型磁力計 (VSM) で測定した直流磁化曲線を示した。直流磁化曲線に関して、固体試料では、S1, S2, S3 では保磁力が確認されないが、S4, S5 について保磁力が確認された。これは S4, S5 が強磁性的であることを示している。液体試料では、粒子回転が生じるため、構造に関係なく超常磁性的であった。さらに超常磁性的な構造の中でも S2, S3 に対して S1 は、固体試料と液体試料の磁化曲線が酷似していた。これはマルチコア構造やナノフラワー構造において、集合することで磁気異方性が低下する一方で、実効的にコア粒径が増加している影響^{1,3,4)}で、異方性エネルギーが増加するためである。講演では、交流磁化曲線から解析した磁気緩和に関する計測結果について詳細に述べる。

謝辞

本研究の一部は、科研費 20H00238、20H02163 の助成を受けて実施した。

参考文献

- 1) S. Ota, Y. Matsugi, T. Nakamura, R. Takeda, Y. Takemura, I. Kato, S. Nohara, T. Sasayama, T. Yoshida, K. Enpuku, *J. Magn. Magn. Mater.*, **474**, 311–318 (2019).
- 2) S. Ota, and Y. Takemura, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 28859–28866 (2019).
- 3) T. Yoshida, N. B. Othman, K. Enpuku, *J. Appl. Phys.*, **114**, 173908 (2013).
- 4) P. Bender, J. Fock, C. Frandsen, M. F. Hansen, C. Balceris, F. Ludwig, O. Posth, E. Wetterskog, L. K. Bogart, P. Southern, W. Szczerba, L. Zeng, K. Witte, C. Grüttner, F. Westphal, D. Honecker, D. González-Alonso, L. F. Barquin, C. Johansson, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 3068–3077 (2018).

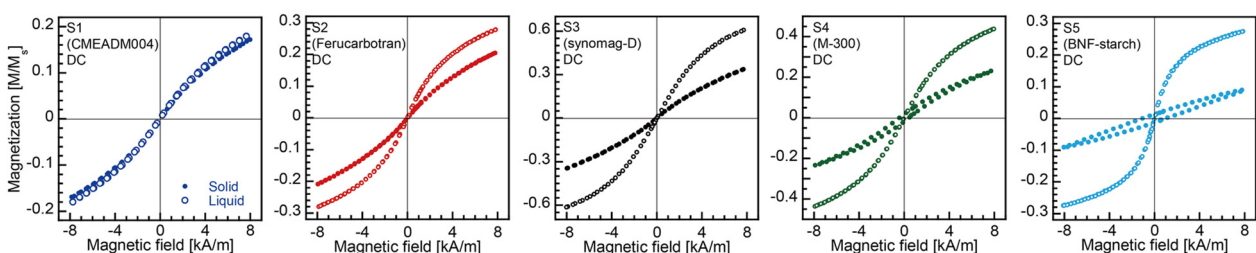


Fig. 1 Magnetization curves of measured magnetic nanoparticles in solid and liquid under DC magnetic field.

Cuマトリクス中に配向する単結晶強磁性ナノキューブ の結晶磁気異方性の評価

小林昌太¹、山南豪¹、坂倉響¹、竹田真帆人¹、山田努¹、佐久間洋志²、
Suko Bagus Trisnanto¹、大多哲史³、竹村泰司¹
(¹横浜国立大学、²宇都宮大学、³静岡大学)

Evaluation of magnetocrystalline anisotropy of oriented ferromagnetic single crystal nanocube in copper matrix
Shota Kobayashi¹, Tsuyoshi Yamaminami¹, Hibiki Sakakura¹, Mahoto Takeda¹, Tsutomu Yamada¹, Hiroshi Sakuma²,
Suko Bagus Trisnanto¹, Satoshi Ota³, Yasushi Takemura¹
(¹Yokohama National University, ²Utsunomiya University, ³Shizuoka University)

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、交流磁場中における磁性ナノ粒子の発熱効率の向上のため、磁化特性の解明が重要である。本研究では、単結晶磁性ナノキューブ NiFe-Cu についての磁化測定を行うことにより、結晶磁気異方性に由来する磁化特性を観測することに成功した。

実験方法

本研究では Fig. 1 に示すように、時効処理を施した単結晶合金 Cu₇₅Ni₂₀Fe₅ 中の<100>方向に配列して析出したナノキューブ NiFe-Cu^{1,2)}について、直流磁化測定を磁場強度 4-1200 kA/m、交流磁化測定を励磁周波数 1-100 kHz、磁場強度 4 kA/m の条件で磁化特性の観測を行った。交流磁化測定においては、測定試料 Cu₇₅Ni₂₀Fe₅ に直流バイアス磁場 1200 kA/m を印加し NiFe-Cu の磁化を飽和させた状態で行い、渦電流による信号のみを検出し、直流磁場を印加しない場合との差分より NiFe-Cu の磁化のみを導出した。このとき、直流磁場は交流磁場と垂直に印加した。測定は試料の結晶方位<100>、<110>、<111>方向についてそれぞれ行った。

実験結果

直流磁化測定より得られた磁化曲線を Fig. 2 に示す。Figure 1 に示した TEM 図において、ナノキューブ NiFe-Cu が<100>方向に配列して析出していることから、<100>方向が磁化容易軸であるように見える。しかし、Fig. 2 に示すように<100>方向に磁場を印加したときに得られる磁化よりも、<111>方向に磁場を印加したときの方が磁化が大きいという結果が得られ、これは結晶磁気異方性に起因する磁化特性である。結晶磁気異方性による磁化特性評価の詳細³⁾、及び交流磁化測定時の渦電流についての考察は当日発表する。

参考文献

- 1). Kim, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 123002, 2016.
- 2). Matai, *et al.*, *Mater. Sci. Forum*, **941**, 1324, 2018.
- 3). Kobayashi, *et al.*, *molecules* **25**, 3282, 2020.

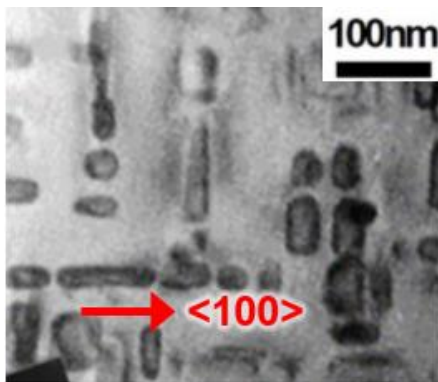


Fig. 1 Bright-field transmission electron micrograph and selected area electron diffraction pattern of the Cu₇₅Ni₂₀Fe₅ sample.

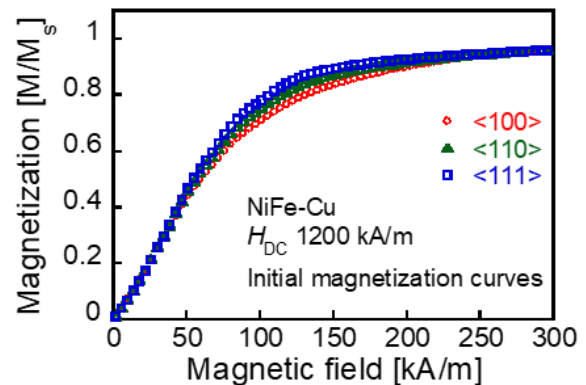


Fig. 2 Initial magnetization curves of the NiFe-Cu nanocubes recorded with the maximal DC magnetic field of 1200 kA/m.

三次元磁気粒子イメージングにおける 液相・固相サンプル識別法の開発

野口裕希、吉田敬
(九州大学)

Development of Discrimination Method of Mobile and Immobilized Magnetic nanoparticle samples in 3D
Magnetic Particle Imaging.

Yuki Noguchi, Takashi Yoshida
(Kyushu University)

1 はじめに

近年、磁気応用による医療診断技術が注目されており、その中の一つに粒子からの高調波信号を検出し対象の位置を特定する、磁気粒子イメージング(MPI)がある。本研究では、検査対象と結合した磁性ナノ粒子を「固相サンプル」、未結合の粒子を「液相サンプル」として疑似的に再現し、それぞれの高調波磁化特性の違いにより両者を三次元的に識別することを目指した。

2 原理

2.1 高調波磁化特性

液相サンプルと固相サンプルでは磁気緩和に違いが生じるため、励起されたサンプルに直流傾斜磁界をかけた際の高調波信号の減衰に差異が生じる。MPIではx, y, z軸方向に直流傾斜磁界をかけているため、サンプル状態によって三次元的な信号の広がりや強さに違いが生じる。

本研究では、固相サンプルの磁化容易軸を交流励起磁界と同じ方向に揃えることでさらなる違いを生み、この違いを利用して識別を目指す。なお磁性ナノ粒子サンプルとしてMS1を用いた。

2.2 画像再構成

液相・固相サンプルからの第三高調波が混在した検出信号 v から、それぞれの空間分布 c_{liq} と c_{sol} を再構成する手法として、液相・固相サンプルのシステム行列以下に示す NNLS(Nonnegative Least Squares)法を用いる。

$$\text{minimize} \quad \left\| [A_{liq} \ A_{sol}] \begin{bmatrix} c_{liq} \\ c_{sol} \end{bmatrix} - v \right\|^2 + \lambda \left\| \begin{bmatrix} c_{liq} \\ c_{sol} \end{bmatrix} \right\|^2$$

ここで、 A_{liq}, A_{sol} は、液相・固相サンプルのシステム行列である。

3 実験結果

サンプル容器のサイズは、直径 6 mm、深さ 13 mm の物を使用した。液相サンプルはMS1を 10.8 μL に精製水 139.2 μL を加えて作成し、固相サンプルはMS1を 10.8 μL にエポキシ樹脂 180 mg を混ぜ合わせて作成した。液相サンプルは $(x, y, z) = (7\text{mm}, 0\text{mm}, 0\text{mm})$ 、固相サンプルは $(x, y, z) = (21\text{mm}, 0\text{mm}, 0\text{mm})$ を中心として並べて配置した。

Fig 1.に示すように、高調波信号特性を利用することで、状態識別が行えていることが分かる。

しかしながら、固相サンプルの一部が液相として識別されていたり、本来サンプルの存在しない位置にアーチファクトが推定されたりしているため、改善は必要である。

参考文献

- 1) Yoshida, Takashi, et al. "Effect of alignment of easy axes on dynamic magnetization of immobilized magnetic nanoparticles." Journal of Magnetism and Magnetic Materials 427 (2017): 162-167.

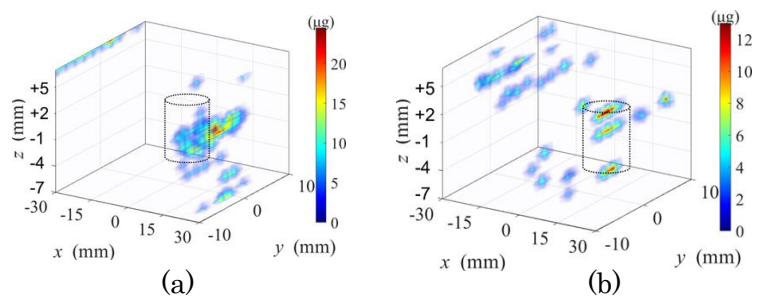


Fig 1. MPI 3D images for (a) liquid sample and (b) solid sample.

セラノスティクス応用に向けた Co-Mg 系フェライトの T_2 緩和

濱田颯太¹、坂井直樹¹、青木孝太¹、児玉慶太¹、梨本健太朗¹、細貝良行³、臼井章仁⁴、一柳優子^{1,2}
 (1横国大院、2阪大院、3国際医療大、4東北大)

T_2 relaxation of functional Co-Mg ferrite NPs for theranostics

S.Hamada¹, N.Sakai¹, K.Aoki¹, K.Kodama¹, K.Nashimoto¹, Y.Hosokai³, A.Usui⁴, Y.Ichiyanagi^{1,2}
 (1Yokohama Nat. Univ., 2Osaka Univ., 3Inter. Univ. of Health&Welfare, 4Tohoku Univ.)

はじめに

我々はこれまでに、さまざまな組成、粒径の磁気ナノ微粒子を作製し、これらの磁気特性の制御と医療応用に向けた研究報告を行ってきた。今回は治療に診断を加えたセラノスティクス応用に向け、Co-Mg 系フェライトの MRI 造影剤としての機能を検討した。MRI 造影剤には使用が禁止されるものもあり、新しい材料開発は喫緊の課題である。本微粒子は、すでに薬剤輸送を意識し、チオール基を修飾しマレイミド系たんぱくを担持することが可能であることも確認している。

実験方法

湿式混合法によりアモルファスSiO₂に包含されたCo_{1-x}Mg_xFe₂O₄ ($x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) 磁気ナノ微粒子を作製した。これらに対して、XRD測定および室温300 Kにおける磁化測定を行った。MRIにおける T_2 緩和測定を、各試料の懸濁液をAgaroseで固化させたファントムを用いて行った。水に対する金属イオン濃度は1.0 mM, Agarose濃度は0.8 wt%である。

実験結果

XRD測定から、各組成においてCo_{1-x}Mg_xFe₂O₄の単相であり、粒径が約4.5 nmであると算出された。また、 $2\theta = 23^\circ$ 付近のブロードなピークからアモルファスSiO₂による包含が確認された。300 Kにおいては全ての試料でMgドープの増加に伴い磁化が減少し、保磁力は10 Oe以下になった。MRIにおける T_2 緩和測定では、シグナル強度のプロットからフィッティングを行い緩和能 $R_2 (=1/T_2)$ を求めた。作製したすべてのサンプルが従来造影剤として用いられる鉄系酸化物よりも緩和率が高く、特に $x = 0.2, 0.4, 0.8$ のサンプルは γ -Fe₂O₃より約7倍も高い緩和率を示した(Fig.1)。Fig.2にファントム断面の T_2 強調画像を示す。Agaroseバックグラウンド(左上)と比較し、作製した試料を含むファントムは、エコー時間TEの経過とともにMRシグナルが減少し、短いTEでも明瞭なコントラストが得られることが確かめられた。これは作製した試料の超常磁性的性質が作用し、微粒子近傍に動的磁場が発生し T_2 緩和が促進されたと考えられる。本粒子は官能基修飾も可能にしており、薬剤輸送に加え、診断にも有用なセラノスティクス材料として期待できる。

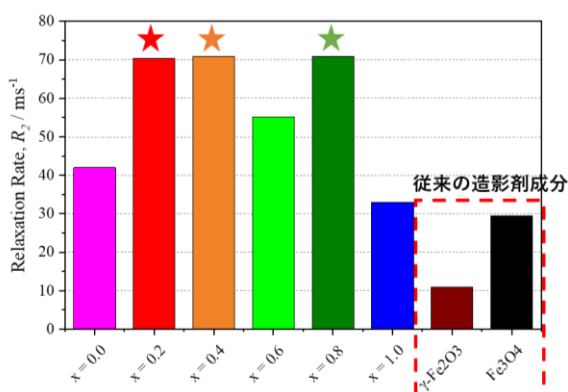


Fig.1 組成別Co-Mgフェライトの T_2 緩和率

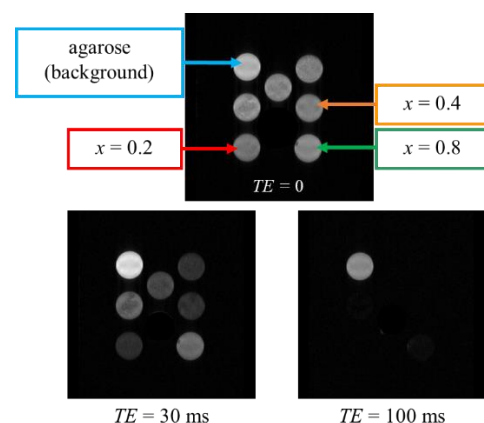


Fig.2 Co-Mgフェライトの T_2 強調画像