

令和 2 年 6 月 3 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05901

研究課題名(和文) 振動パルス磁場による高感度・高精度磁気光学効果測定法の開発

研究課題名(英文) Development of high-sensitive and high-precision measurement technique for magneto-optical effect by using an oscillating pulse magnet

研究代表者

諏訪 雅頼 (Suwa, Masayori)

大阪大学・理学研究科・助教

研究者番号：90403097

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：減衰振動パルス磁場を利用して、分析手法としての応用が少なかった磁気光学効果を高感度・高精度に測定するための基盤技術を構築した。特に、磁気誘起直線二色性の高感度測定による磁気ナノ粒子(MNP)の回転運動ダイナミクスを定量的に観測できたことは、当初の期待を上回る成果であった。ロックインアンプとの併用により、さらに高感度な測定が可能であることや、様々な環境下(高分子ポリマー中やリポソーム中)にあるMNPの回転運動を測定可能であることも示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

減衰振動パルス磁石は安価かつ小型であるため、パルス磁石や強力交流磁石のような電源のためのスペースが不要である。コイル形状の工夫によっては様々な光学系との組み合わせが可能であり、例えば顕微系にも適用できる。またMNPの回転運動観測は、磁気ナノ粒子イメージングや磁気温熱療法のようなMNPを応用した医療技術に基礎的な知見を提供できるほか、ゲル網目間や微小流路内のような局所環境の粘度測定に利用可能と期待される。

研究成果の概要(英文)：Magneto-optical effects have not been utilized in analytical chemistry so far, because their signal is small, generally. We established a fundamental technique to measure various magneto-optical effects with a damped oscillating magnetic field (DOMF). We tried to observe several kinds of magneto-optical effect. Most notably, it was demonstrated that the physical rotation of a magnetic nanoparticle (MNP) could be observed from the magnetically induced linear dichroism (MLD) waveform. It was possible to measure the MLD signals of MNP in polymer solution or inner water of liposome. Therefore, this technique can be utilized to investigate the local environment around the MNP.

研究分野：分析化学

キーワード：減衰振動パルス磁場 ファラデー効果 磁気誘起直線二色性 高感度測定 酸化鉄ナノ粒子 回転運動 局所粘性測定

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

1. 研究開始当初の背景

磁気光学効果は、固体磁性の研究に広く利用されているが、物理学だけでなく化学や生物学にとっても非常に興味深い現象である。例えば、ファラデー効果は磁化した物質中での旋光現象であり、電子スピンを持つ金属イオンで大きな回転角を示すため、遷移金属の検出法として期待できる。また、磁気異方性を持つ微粒子懸濁液に磁場を印加することにより、微粒子が配光して直線二色性や直線複屈折を誘起することが可能である（コットンモートン効果）。従って、微粒子の新たなキャラクタリゼーション法として期待できる。それにもかかわらず、その分析化学的応用はほぼ皆無である。その理由は、精確に測定するための基盤技術が確立していないためである。振幅の大きな交流磁場とロックイン検出法を利用すればより高感度・高精度な測定が可能と考えられる。しかし、振幅 0.1 T、周波数 10 Hz を超える交流磁石を作成するためには、電源の容量やジュール熱発生を考えると極めて困難である。

我々は本研究開始以前に、LCR 回路の自由放電により比較的強力な減衰振動パルス磁場を発生可能であることを見出した。その初期振幅は 0.5 T 以上、周波数は回路構成により 30 - 100 kHz の磁場が得られ、さらに改良が可能であると考えられる。この強く速い変調磁場を発生できる他の方法は無く、小さな磁気光学効果を高感度かつ高精度で測定可能と期待できる。また、動磁場下における磁気光学効果を測定することにより、試料の磁場応答性の解析もできるので、新たな分析手法の開拓が期待できる。

2. 研究の目的

減衰振動パルス磁場とロックインアンプを利用することにより高感度・高精度磁気光学効果測定装置を構築する。これにより、種々の磁気光学効果が分析化学的手法として利用可能であることを示し、その特徴を議論する。本研究では、磁気誘起直線二色性（MLD）を利用した磁気ナノ粒子（MNP）の回転運動解析に当初の予想を上回る成果が得られたので、以下に記す。

3. 研究の方法

(1) MLD 測定装置の構築

減衰振動パルス磁場は、図 1 (a) に示す LCR 回路を用いてソレノイドコイル中に発生させた。スイッチング素子として、絶縁ゲートバイポーラトランジスタ (IGBT) を用いた。振動磁場の半周期に相当する時間だけ IGBT を通電状態とすることで電流を励起し（青破線）、IGBT 保護のために用いた RC スナバ回路を通る閉回路（赤一点鎖線）で電流を振動させた。図 1 (b) には、得られた減衰振動パルス磁場の典型例を示す。試料を設置する空芯コイルは、表皮効果为了避免のためリッツ線を利用し、自作した。光と磁場が平行な配置（Faraday 配置）での測定は単純なソレノイド型を用いた。また、光と磁場が垂直な配置（Voigt 配置）が可能ならスプリット型のコイルも作成した。さらに、差分増幅器とロックインアンプを使用することにより、磁気光学効果測定の高感度向上を試みた。

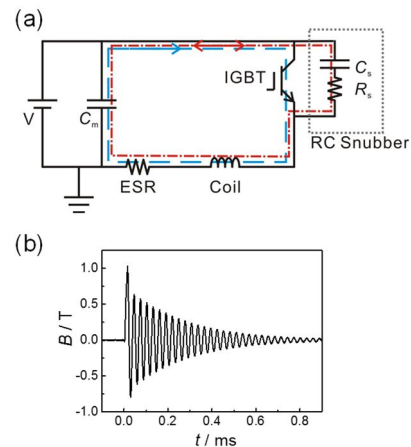


図 1 (a) 減衰振動パルス磁場発生用回路と (b) 典型的な磁場の波形

(2) MNP 分散液の MLD と回転運動解析

近年、磁気粒子イメージング (MPI) や磁気ハイパーサーミア (MHT) といった生体医療への MNP の応用が考案されている。液中に分散した MNP の振動磁場下における磁化反転過程は、MNP 内の磁気モーメントが回転する「内部回転」と MNP 自体が回転する「物体回転」に大別される。MHT や MPI では内部回転を利用して発生する熱や磁化信号を主に利用しているが、物体回転がそれらに大きな影響を及ぼすことがいくつかの数値計算や磁化測定により示唆されている。従って、これらの生体医療技術の成功のためには物体回転機構を明らかにする必要がある。しかし、実験的に MNP の物体回転を調べる方法はなかった。我々は、MNP の僅かな形状異方性により、磁化容易軸（磁気モーメントが安定な軸）と光軸（吸光度の高い軸）が平行になることに着目し、物体回転を MLD から観測することを試みた。MLD の波形を解析し、磁場の周波数や振幅、媒体の粘度依存性を調べた。また、高分子溶液やリポソーム内水相に MNP を加え、MLD の変化を調べた。

4. 研究成果

(1) 減衰振動磁場中における MNP 分散液の吸光度変化

Faraday 配置で測定を行い、MNP 分散液の吸光度変化を観測した。磁場の印加に伴って吸光度が減少した（図 1）。これは、光軸が磁場方向（// 光の進行方向）に配向するためである。即ち、

図 2 (A)に示す波形は MNP の回転運動を示している。この波形から配向度を定量的に見積もることが可能であり、MNP は振動磁場に対して容易軸の配向をある程度保ったまま小さく振動する挙動が観測できた。その振動は磁場周波数の 2 倍であった。これは Usov らの数値計算により予想された”magnetic mode”と呼ばれる回転機構で説明できる。これは本研究で初めて実験的に観測された。

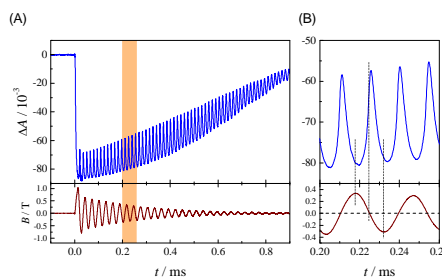


図 2. (A)MNP 分散液の吸光度変化, (B)ハイライトした部分の拡大

(2)MLD 測定の高感度化

直線二色性をさらに高感度で測定するためにスプリット型のコイルを用いて Voigt 配置を利用した測定装置を構築した。ウォラストンプリズムで磁場と平行および垂直な偏光成分を分離し、差分増幅器でその強度差を測定することで、高感度化に成功した。上述の吸光度変化測定と比較して、SN 比は 100 倍近く向上した。また、MLD 信号をロックイン検出することも可能であり、15 ng/mL の MNP 濃度で測定が可能であることも分かった。

(3)回転運動の MNP サイズ依存性

上述の magnetic mode は、交流磁場下で内部回転により磁気モーメントが反転する場合に起こることが予想されている。Usov らは、物体回転により磁化反転する viscous mode の存在も予言している。MNP がどちらの回転様式をとるか、その異方性エネルギー (\propto 粒子体積) や磁場振幅、周波数、媒体の粘性率などに依存すると考えられている。そこで、11, 13, 19, 25 nm のマグネタイト MNP の物体回転を MLD により観測した。その結果、11 nm と 13 nm の MNP は測定磁場条件の範囲内 (5 mT ~ 0.2 T) 全てで magnetic mode を示し、25 nm は、主に viscous mode が観測された。19 nm は基本的に magnetic mode であったが 50 mT より小さい振幅では viscous mode の存在も確認できた。回転モードの変化は MLD の位相より判断できることも示された。MNP を力学プローブとして利用する場合、主となるモードを知る必要があり、本法により解決できる。

(4)MLD 波形の周波数解析とロックインアンプによる測定高感度化

振動減衰パルス磁場下における MNP 分散液の MLD 波形についてフーリエ変換による周波数解析を行ったところ、磁場の周波数 f の偶数倍の成分が観測された(図 3)。 $2f$ 成分の振幅 a_{2f} がもっとも大きく、これは図 2 の波形と矛盾しない。 $4f$ 成分や $6f$ 成分は MLD 波形のサイン波からのずれを示す。各成分の振幅は溶媒の粘度及び MNP 濃度に依存したが、 $4f$ 成分と $2f$ 成分の比 a_{4f}/a_{2f} の値は媒体粘度のみに依存するため、これを用いた局所粘度測定の可能性が見出された。

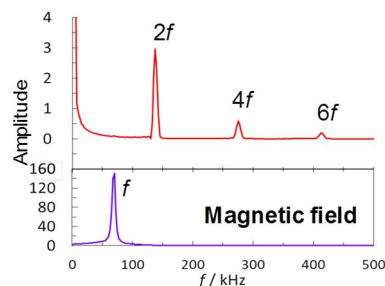


図 3. (上) MLD と (下) 磁場波形の周波数スペクトル

また、MLD 信号の $2f$ 成分や $4f$ 成分をロックイン検出することも可能であった。ロックインアンプを試用すれば、低濃度 (15 ng/mL) の MNP で粘度測定が可能であることも分かった。

(5)高分子溶液の局所粘性測定

疎水性エトキシ化ウレタン (hydrophobic ethoxylated urethane, HEUR) 水溶液内における MNP の回転運動を調査した。HEUR 水溶液は巨視的には理想的な粘弾性を示し、力学挙動は単緩和 Maxwell 模型で説明できる。マグヘタイト MNP を 0 ~ 2.0 wt% の HEUR 水溶液に分散し、MLD を測定した。ゲル化濃度 (~ 0.8 wt%) 以上の試料についてレオメータで測定した粘性率は 50 Pa s ~ 500 Pa s と高粘度であった。一方 MLD 波形は、1.5 wt% 以下では水中 (~ 1 mPa s) とほぼ同様で、更に HEUR 濃度を上げると急激に MLD 強度が小さくなった。マクロな弾性率から見積もったゲル架橋点間の平均距離は HEUR 濃度とともに減少し、2.0 wt% では ~ 20 nm と MNP 径と同程度であった。即ち MLD の急激な減少は、架橋分子による MNP 回転運動の障害を示唆する。

高分子ゲルはそのスケールにより粘弾性が大きく変わることが、de Gennes らをはじめ、多くの研究者により予測されており、特にナノスケールでの粘弾性が機能性ゲル材料の性能に大きく影響すると考えられている。本法はナノレオロジーとしての発展も期待できる。

(6)リポソーム内水相での MNP 回転運動

リポソームは、薬物輸送システムや単分子レベルの化学反応容器として応用が期待されている。しかし、その内水相の物性を測定する手法は限られている。そこで、リポソームの内水相に入れた MNP の回転運動から、内水相粘度の測定を試みた。

MNP 含有 DPPC リポソームはバンガム法で調製し、エクストルーダーで粒径を調整した。図 2 に減衰振動磁場下におけるリポソーム懸濁液の MLD 波形を示す。単純な MNP 分散溶液と異なり、磁場に対して遅い MLD の変化が観測された (図 4a)。また、磁場と同期した小さい振動も観測された (図 4c)。遅い変化の時間スケールはリポソームの回転緩和時間と同程度であり、外水相の粘度とともに増大した。一方、小さい振動は外水相の粘度に依存しなかった。このことから前者は MNP が吸着したリポソームの運動を、後者は内水相での MNP の運動を反映することが示唆される。さらにロックインアンプを利用した MLD の周波数解析から内水相の粘度を見積もることが可能であり、約 3 mPa s であった。バルク水よりやや粘度が高く、DPPC との水和が内水相に影響していることが示唆された。

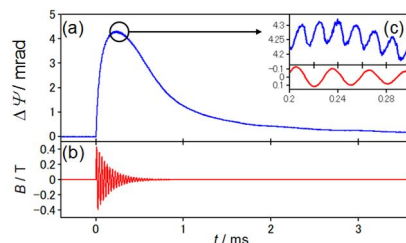


図 4 MNP 内包リポソーム分散液の (a)MLD 波形と (b)減衰振動磁場の波形。 (c)MLD ピーク付近の拡大

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Masayori Suwa, Akira Uotani, Satoshi Tsukahara	4. 巻 125
2. 論文標題 Alignment and small oscillation of superparamagnetic iron oxide nanoparticle in liquid under alternating magnetic field	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 123901
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/1.5079899	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Funaki Masuro, Suwa Masayori, Watarai Hitoshi	4. 巻 33
2. 論文標題 Electromagnetophoretic Micro-convection around a Droplet in a Capillary	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 1013 ~ 1019
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2116/analsci.33.1013	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Yesil Fatma, Suwa Masayori, Tsukahara Satoshi	4. 巻 34
2. 論文標題 Anchoring Energy Measurements at the Aqueous Phase/Liquid Crystal Interface with Cationic Surfactants Using Magnetic Fredericksz Transition	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 81 ~ 87
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.langmuir.7b03005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計14件（うち招待講演 2件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 魚谷明良, 諏訪雅頼, 塚原聡
2. 発表標題 減衰振動磁場下における酸化鉄ナノ粒子のブラウン回転の観測
3. 学会等名 第78回分析化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 諏訪雅頼, 魚谷明良, 塚原聡
2. 発表標題 振動パルス磁場による超常磁性酸化鉄ナノ粒子分散液の吸光度変化
3. 学会等名 第69回コロナおよび界面化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Fatma Yesil, 諏訪雅頼, 塚原聡
2. 発表標題 カチオン性界面活性剤を吸着した水/液晶界面のアンカリングエネルギー測定
3. 学会等名 第69回コロナおよび界面化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 家氏達郎, 諏訪雅頼, 塚原聡
2. 発表標題 対向する磁気力場と重力場を用いた黒穂菌胞子のフロー分離の基礎検討
3. 学会等名 日本磁気科学会 第13回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 諏訪雅頼, 魚谷明良, 塚原聡
2. 発表標題 減衰振動磁場中における酸化鉄ナノ粒子分散液の吸光度変化
3. 学会等名 日本磁気学会 第42回学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Fatma Yesil、諏訪雅頼、塚原聡
2. 発表標題 Dependence of the anchoring energy of water/liquid crystal interface on the interfacial excess of surfactant.
3. 学会等名 第77回分析化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 家氏 達郎、森田一帆、諏訪雅頼、塚原聡
2. 発表標題 磁場と重力の複合場を用いた黒穂菌胞子のトラップ分離
3. 学会等名 日本分析化学会第66年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 諏訪雅頼
2. 発表標題 小型桌上パルス磁石を用いた 弱磁性体の磁気光学効果測定
3. 学会等名 日本磁気学会 第214回研究会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masayori Suwa
2. 発表標題 Magnetic Separation and Magneto-optical Imaging of Microparticles
3. 学会等名 The 1st CMU-OU Chemistry Mini Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masayori Suwa, Akira Uotani, Satoshi Tsukahara
2. 発表標題 Transmittance Variation of Iron Oxide Nanoparticle Dispersion under Damped Oscillation Magnetic Field
3. 学会等名 The International Conference on Magneto-Science 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 川村遊、諏訪雅頼、塚原聡
2. 発表標題 ファラデー回転イメージングによる球状シリカゲル粒子に吸着したジスプロシウム(III)の定量
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Masayori Suwa, Akira Uotani, Satoshi Tsukahara
2. 発表標題 Observation of Brownian Rotation of Iron Oxide Magnetic Nanoparticle under a High Oscillating Magnetic Field.
3. 学会等名 第65回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 家氏達郎、森田一帆、諏訪雅頼、塚原聡
2. 発表標題 磁気力と重力の複合場による黒穂菌胞子の選別
3. 学会等名 第12回日本磁気科学会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 魚谷明良、諏訪雅頼、塚原聡
2. 発表標題 減衰振動ハルス磁場中における酸化鉄ナノ粒子の配向挙動観察
3. 学会等名 第12回日本磁気科学会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	川村 遊 (Kawamura Yu)		
研究協力者	家氏 達郎 (Ieuji Tatsuro)		
研究協力者	魚谷 明良 (Uotani Akira)		
研究協力者	東條 友紀 (Tojo Yuki)		