

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13278

研究課題名(和文) ナノ相関形成その場観察による超強磁性流体状態の検証と解明

研究課題名(英文) Study on superferromagnetism of highly interacting magnetic fluids

研究代表者

間宮 広明(MAMIYA, Hiroaki)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・先端材料解析研究拠点・中性子散乱グループ

研究者番号：30354351

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：現在、ブレインマシンインターフェイスが現実味を帯びつつあるが、臨床的な利用を  
超え社会で用いられるようになるにはシルドルームを必要としないウェアラブル脳磁計のための新しい磁気遮  
蔽材が必要となる。本研究では、従来法では困難な粒径20nmクラスの均一な酸化鉄ナノ粒子磁性流体を合成する  
方法を開発し、それらの粒子の位置の自由度、空間配置、配向や密度揺らぎと粒子間の磁氣的協力現象の相関  
を、高透過力小角X線散乱を用いたその場観察技術を用いて調べ、液体遮蔽材としての潜在力を検討した。ま  
た、磁気相関の空間分布が問題となったため、透過中性子分光を用いた新たな評価法(2017日刊工業新聞他)を  
開発した。

研究成果の概要(英文)：In order to realize wearable magnetoencephalography device for Brain Machine  
Interface usable in daily life, we have studied superferromagnetic phenomena of highly interacting  
magnetic fluids as a simple liquid magnetic shield for environmental noise. We have developed  
magnetic fluids containing magnetite nanoparticles with uniform size and shapes, and investigated  
spatial and magnetic correlation using small angle scattering technique. In addition, we have  
developed neutron transmission spectroscopy as a new technique for evaluating magnetic correlations.

研究分野：磁性材料

キーワード：超強磁性 磁性流体 磁性ナノ粒子 形状制御 小角散乱 透過中性子分光

### 1. 研究開始当初の背景

現在、米国を中心に「脳活動を計測し機械を直接制御する」というブレインマシンインターフェイス BMI が現実味を帯びつつあるが、臨床的な利用を超え社会で用いられるようになるには非侵襲・非接触のインターフェイスが必須であり、ウェアラブル脳磁計はその要となるデバイスである。しかし、現状の脳磁計は大規模なシールドルーム中でのみ動作しこの要求に応えることはできない。このため、極超低周波の環境雑音に対して十分な遮蔽性を保ちつつ、対象をコンパクトに隙間なく覆うことのできる革新的な磁気シールド材料の創成への期待が高まっている。

### 2. 研究の目的

本研究では、十分な双極子相互作用強度を有する酸化鉄ナノ粒子磁性流体を合成する方法を開発し、それらの粒子の位置の自由度、空間配置、配向や密度揺らぎと粒子間の磁氣的協力現象の相関を詳細に調べ、理論の予測する超強磁性流体状態の検証を進めるとともに、それを用いて可能となる液体極超低周波環境磁気フィルタのウェアラブル脳磁計用磁気シールド材料としてのポテンシャルについて検討する。

### 3. 研究の方法

(1) 十分な双極子相互作用強度を有する酸化鉄ナノ粒子磁性流体を作製するために、従来法では困難な粒径 20nm クラスの均一な酸化鉄ナノ粒子磁性流体を合成する方法を開発する。

(2) 開発した磁性流体中のナノ粒子間の相関の環境変化に対する応答を、高透過力小角 X 線散乱を用いたその場観察法等を用いて調べ、超強磁性流体状態に関する理論予測の妥当性について検討する。

(3) その他、液体極超低周波環境磁気フィルタのデバイス化に必要な事項について研究する。

### 4. 研究成果

(1) 均一な酸化鉄ナノ粒子合成  
オレイン酸(OA)とオレイルアミン(OM)を適量混合し、そこに前駆体となる鉄( )アセチルアセトナートを加えて室温で攪拌したのち加熱することで、粒径 20nm クラスの大きさが均一で形状が八面体に整ったマグネタイトナノ粒子の合成に成功した(詳細は文献を参照)。この形状まで再現性よく制御する方法は高く評価され、研究協力者の滋賀県立大福本浩哉が磁性流体連合講演会で優秀講演賞を受賞した。

(2) 小角 X 線散乱を用いたその場観察  
静磁場印加アッタチメント(Max: 5 kOe)を製作し、Bruker 社製 Mo 線源高透過力小角 X 線散乱装置に取り付けた。これを用いて、作製した十分な双極子相互作用強度を有し粒径

の揃った酸化鉄ナノ粒子磁性流体における磁場に誘起された粒子間相関の変化を調べ、他の実験結果と併せて分析した。さらに、類似の系の結果も比較し検討を進めた。今回の解析では、ナノ粒子のスーパースピンが理論の予測する液体超強磁性を発現しているという直接的な証拠を得ることはできなかったが、いくつかの興味深い現象を見出すことができた(詳細は文献を参照)。

### (3) 中性子透過分光法の開発

本研究のなかで磁性流体中の磁気相関は外場や温度の変化に敏感であることが明らかとなってきた。このことは、超強磁性流体状態のような磁性ナノ粒子の協力現象を利用した液体機能材料をデバイスに組み込む場合、すべての個所で設計通りに動作しているかどうかをオペランドイメージングで評価・確認する必要があることを示している。一般に、こうした液体内部の磁気相関は、固体の結晶構造とは異なり一部を切り出して顕微的手法で確認することはできないので、液体を容易に透過し粒子の磁気モーメントと相互作用しなお且つその相関を干渉効果で取り出せる中性子のような特殊なプローブを用いる必要がある。しかしながら、これまでこうした用途で使われてきた中性子回折法は隣接した区画から回折した中性子の軌道が交差することがあるので、デバイスに中性子を照射してそこからの散乱を観測してもそこから磁気相関の空間分布を再構成することは難しい。そこで、我々は、ある波長で磁気相関との干渉が起き中性子の回折が生じれば、直進して出てくる透過成分がその波長でその分減少することに着目し、そのスペクトルのマップをとることで磁気相関のイメージングが可能かどうかを調べた。実験は、大強度陽子加速器施設 J-PARC でパルス状に生成された中性子ビームを、典型的な固体の磁性材料に入射し、透過してくる中性子数をパルス生成から検出器到達までの飛行時間(波長に比例)毎に時間分解型中性子検出器でカウントして行った。その結果、いくつかの特定の波長でディップ(窪み)状、あるいはエッジ状に透過強度が大きく減少しているスペクトルが得られ、そこから磁気相関の情報を引き出すことができることがわかった(詳細は文献を参照)。この固体磁性体での実験結果の解析から、磁性流体を用いたデバイスでも中性子の透過分光法を用いてイメージングができる見通しが得られた。

### (3) 中性子透過分光法の波及効果

新しい磁気物理は極限環境で最初に見出されることが多いが、そのツールとして使われてきた中性子回折法では様々な角度に回折する中性子を観測するためその軌道を空けておかなければならず、試料直近に極限環境発生部を試料を覆うように置きたい実験二

ーズと相性が悪かった。先の中性子透過分光法は回折中性子の軌道に注意を払う必要がないためこの矛盾の解決を通して超極限現場環境実験実現への貢献が期待されている。また、新しい磁性材料の開発を効率的に進めるには X 線のようにラボに評価装置があることが望ましいが、現状では中性子を用いた磁気相関の分析は大型施設でのみ実施可能である。中性子透過分光は弱い中性子を集光する光学系に対応可能で検出器もひとつでよいので、ラボ中性子磁気相関解析装置の実現への貢献も見込まれる。このように、本研究のニーズから開発した中性子透過分光法は磁性に係る広範な分野で大きな進展につながると期待され、2017 年 11 月のプレスリリースが新聞各紙で報道された。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

#### [雑誌論文](計 7 件)

Hiroaki Mamiya, Potential of neutron transmission spectroscopy in magnetism and magnetics, hamon, in press (査読有).

Hiroaki Mamiya, Recent advances in magnetic fluid research: Cooperative phenomena induced by inter-particle interactions and their utilization, Magnetics Japan. 13 [1] (2018) 28-34 (査読有).

Hiroaki Mamiya, Yojiro Oba, Noriki Terada, Norimichi Watanabe, Kosuke Hiroi, Takenao Shinohara, Kenichi Oikawa. Magnetic Bragg dip and Bragg edge in neutron transmission spectra of typical spin superstructures. SCIENTIFIC REPORTS. 7 (2017) 15516-1

10.1038/s41598-017-15850-3 (査読有)

Hiroaki Mamiya, Yoshihiko Takeda, Takashi Naka, Naoki Kawazoe, Guoping Chen, Balachandran Jeyadevan. Practical solution for effective whole-body magnetic fluid hyperthermia treatment. JOURNAL OF NANOMATERIALS. 2017 (2017) 1047697-1 10.1155/2017/1047697 (査読有)

間宮 広明. 磁性ナノ粒子間に超強磁性は生じるのか. 磁性流体連合講演会講演論文集 2017, 30-32 (査読無)

福本浩哉, 周藤宏典, 間宮 広明, Cuya J, 鈴木一正, 宮村弘, Jeyadevan B. ナノスケールにおけるマグネタイトの磁気特性. 磁性流体連合講演会講演論文集 2017, 18-20 (査読無)

Hiroaki Mamiya, Joanna Rabajczyk, Norimichi Watanabe, Agata Kowalska, Hideaki Kitazawa. Aging-treatment-induced soft magnetism in nickel-chromium-based superalloy X-750. JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS. 681 (2016) 367 10.1016/j.jallcom.2016.04.237 (査読有).

#### [学会発表](計 15 件)

MAMIYA Hiroaki, Y. Oba, TERADA, Noriki, N. Watanabe, K. Hiroi, T. Shinohara, K. Oikawa. Magnetic Bragg dip and Bragg edge in neutron transmission spectra of a typical spin order. 物理学会第 73 回年次大会. 2018

間宮 広明, 大場洋次郎, 寺田 典樹, 渡邊騎通, 廣井孝介, 篠原武尚, 及川健一. 磁気ブラッグエッジ・ブラッグディップによるスピン秩序解析. 第 3 回 TIA 光・量子計測シンポジウム. 2018

間宮 広明. 磁性ナノ粒子を用いたがん温熱療法 その物理メカニズムからみた課題と可能性. つくば医工連携フォーラム 2018. 2018

間宮 広明. 先進材料イノベーションのための透過中性子分光分析法の開発. MI・計測合同シンポジウム 2018, 2018

間宮 広明. 磁性ナノ粒子間に超強磁性は生じるのか. 平成 29 年度磁性流体連合講演会. 2017

福本浩哉, 周藤宏典, 間宮 広明, Cuya J, 鈴木一正, 宮村弘, Jeyadevan B. ナノスケールにおけるマグネタイトの磁気特性. 平成 29 年度磁性流体連合講演会. 2017

間宮 広明, 福本浩哉, Nishigaki J, Cuya J, Jeyadevan B. 孤立したマグネタイトナノ粒子の磁気特性評価. 第 41 回 日本磁気学会学術講演会. 2017

H. Mamiya, Universal memory effects observed after temporary heating/cooling in Heisenberg spin glasses and spontaneous restoration of the spin configuration existing before, Int. Workshop on Glasses and Related Nonequilibrium Systems, 2017

間宮 広明. 小角 X 線/中性子散乱を利用した新しい軟磁性材料の研究. 第 60 回磁気工学専門研究会. 2016

MAMIYA H, Nishigaki J, Fukunaga M, Furukawa I, Cuya J, Jeyadevan B. Magnetic Properties of Individual Magnetite Nanoparticles. International Conference of Asian Union of Magnetism Societies. 2016

H. Mamiya, A. Kowalska, N. Watanabe, H. Kitazawa, Small-angle X-ray scattering study on nanoheterostructure in structural materials, SIP-IMASM2016, 2016

MAMIYA H, Nishigaki J, Fukunaga M, Furukawa I, Cuya J, Jeyadevan B. Magnetic Properties of Well-Isolated Magnetite Nanoparticles. 9th International Conference on Fine Particle Magnetism. 2016

MAMIYA H, Fukumoto H, Nishigaki J, Fukunaga M, Furukawa I, Cuya J, Jeyadevan B. Magnetic Properties of Magnetite Nanoparticles. Japan-Taiwan International Conference on Magnetic

Fluids 2016. 2016  
Hiroaki MAMIYA, Exotic  
superparamagnetism and  
superferromagnetism in magnetic  
nanoparticles. IEEE Magnetics Society  
Tokyo Chapter Seminar. 2015  
間宮 広明. 磁性ナノ粒子集団が示す磁  
氣的超秩序と熱アシスト型軟磁気特性.  
日本中性子科学会第 15 回年会. 2015

研究者番号：80261593

(4)研究協力者  
福本 浩哉 (FUKUMOTO Hiroya)  
周藤 宏典 (SUDO Hironori)

〔図書〕(計 1 件)

間宮 広明 他 : 磁気便覧 丸善  
pp.186-192 (2016).

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

透過中性子計測 電子スピンの配列解明  
日刊工業新聞 19 面 2017.11.20

中性子の透過を利用 スピン配列の観測成  
功 科学新聞 4 面 2017.12.08

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

間宮 広明 (MAMIYA Hiroaki)  
国立研究開発法人物質・材料研究機構・先  
端材料解析研究拠点・主幹研究員  
研究者番号：30354351

### (2)研究分担者

( )

研究者番号：

### (3)連携研究者

バラチャンドラン ジャヤ デワン  
(BALACHANDRAN Jeyadevan)  
滋賀県立大学・工学部・教授