

nm 程度の粒子を含んでいる。サイズ分級を行うことにより、理論計算から発熱に貢献しないと考えられる直径 8 nm 以下のマグネタイト粒子を除去することに成功した。

—交流磁場発生装置を用いた磁性ナノ粒子の発熱実験—

Fig. 4(a)に粒子濃度を変化させた場合、(b)に粒度分布を変化させた場合の温度測定結果を示す。(a)において、粒子濃度が高いときは、3 分間の交流磁場印加にて 50 °C 前後の発熱が確認できた。また、粒子濃度の低下による発熱量の減少が確認できた。(b)において、サイズ分級を行う前の粒子は、粒子濃度が低いため発熱がほとんど起こらなかった。一方、サイズ分級を行い 8 nm 以下の粒子を除去した磁性流体については、粒子濃度が同じにもかかわらず高い発熱が確認された。サイズ分級前の磁性流体では、8 nm 以下の粒子が全体の粒子数に対して約 30% 程度、サイズ分級後の磁性流体では、約 3.4% 含まれている。

D. 結論

理論式を用いて MFH に適した磁性ナノ粒子の検討を行った。緩和機構、発熱量などの検討を行った結果、11-13nm のマグネタイトを用いた場合の発熱量が最も高くなることがわかった。また、マグネタイト粒子の直径によって発熱量が大きく異なり、直径 8nm 以下の粒子では発熱がほとんど起こらないことがわかった。

理論式の結果を確認するために、マグネタイト粒子のサイズ分級を行い、8nm 以下の粒子を除去した磁性流体を作製した。

さらに交流磁場発生装置の設計を行い、これを用いて磁性流体の発熱を確認した。サイズ分級を行った磁性流体と行わなかった磁性流体の測定結果を比較すると、8nm 以下の粒子は発熱に関与していない可能性が非常に高いことがわかった。

F. 研究発表

1. 論文発表

1. A. Kasuya, R. Sivamohan, Y. Barnakov, I. Dmitruk, T. Nirasawa, V. Romanyuk, V. kumar, S. Mamykin, K. Tohji, B. Jeyadevan, K. Shinoda, T. Kudo, O. Terasaki, Z. Liu, R. Belosludov, V. Sundararajan, and Y. kawazoe “Ultra-stable nanoparticles of CdSe revealed from mass spectroscopy” *Nature Mater.*, **3**, 99-102 (2004).
2. Y. Sato, B. Jeyadevan, R. Hatakeyama, A. Kasuya, K. Tohji “Electronic properties of radial single-walled carbon nanotubes” *Chem. Phys. Lett.*, **385**, 323-328 (2004).
3. T. Matsumoto, T. Arai, K. Shinoda, U. Nagashima, K. Tohji, “The Role of Water for Photodecomposition of Aqueous Hydrogen Sulfide using Stratified Photocatalyst -Theoretical Part-”, *Proceedings of 1st International Workshop on WATER DYNAMICS*, **1**, 59-64 (2004).
4. Y. Akimoto, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Kaya, T. Matsumoto, M. Waelchli, Y. Kuroda, “Synthesis of water-soluble fullerenes and their characterization”, *Proceedings of 1st International Workshop on WATER DYNAMICS*, **1**, 81-82 (2004).
5. R. Justin Joseyphus, C. N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, A. Kasuya, K. Shinoda, A. Narayanasamy, K. Tohji, “Synthesis of ferrite Nanoparticles through aqueous process for biomedical applications”, *Proceedings of 1st International Workshop on WATER DYNAMICS*, **1**, 51-53 (2004).
6. T. Arai, T. Matsumoto, S. Sakima, K. Shinoda, U. Nagashima, K. Tohji, “The Role of Water for Photodecomposition of Aqueous Hydrogen Sulfide using Stratified Photocatalyst

- Experiment Part- ", *Proceedings of 1st International Workshop on WATER DYNAMICS*, **1**, 71-74 (2004).
7. 大森 守、大久保 昭、大坪 誠、田路和幸、橋田俊之、“カーボンナノチューブの固化とハイドロキシアパタイト被覆”、*2003 年度 傾斜機能材料論文集*, **15**, 10-15 (2004).
 8. 田村一央、高師則行、赤坂 司、ロスカ・イオシフ、宇尾基弘、戸塚靖則、田路和幸、亘理文夫、“カーボンナノチューブ、ナノ・マイクロ微粒子に対する生体反応”、*2003 年度 傾斜機能材料論文集*, **15**, 22-27 (2004).
 9. 佐藤義倫、秋本結輝、大坪 誠、畠山力三、田路和幸、“バイオ用カーボンナノファイバーの開発”、*2003 年度 傾斜機能材料論文集*, **15**, 34-39 (2004).
 10. 渥美 崇、B. ジャヤデワン、田路和幸、“酸化磁性ナノ粒子の合成と医療応用の検討”、*2003 年度 傾斜機能材料論文集*, **15**, 99-104 (2004).
 11. 赤坂 司、佐藤義倫、田路和幸、亘理文夫、“糖鎖によるカーボンナノチューブの表面修飾”、*2003 年度 傾斜機能材料論文集*, **15**, 116-121 (2004).
 12. 山本 剛、大坪 誠、佐藤義倫、高橋 亨、大森 守、田路和幸、橋田俊之、“単層カーボンナノチューブ焼結体の機械的特性に及ぼす不純物の影響”、*2003 年度 傾斜機能材料論文集*, **15**, 157-162 (2004).
 13. G. -H. Jeong, N. Satake, T. Kato, T. Hirata, R. Hatakeyama, K. Tohji, “Simple methods for site-controlled carbon nanotube growth using radio-frequency plasma-enhanced chemical”, *Appl. Phys. A* **79**, 85-87 (2004).
 14. Bunshi Fugetsu, Shuya Satoh, Toshikazu Shiba, Takeo Mizutani, Yoshinobu Nodasaka, Keiji Yamazaki, Kiyoka Shimizu, Masanobu Shindoh, Ken-ichiro Shibata, Norio Nishi, Yoshinori Sato, Kazuyuki Tohji, Fumio Watari, “Large-Scale Production of Ba²⁺-Alginate-Coated Vesicles of Carbon Nanofibers for DNA-Interactive Pollutant Elimination”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **77**, 1945-1950 (2004).
 15. B. Fugetsu, S. Satoh, T. Shiba, T. Mizutani, Y. -B, Lin, N. Terui, Y. Nodasaka, K. Sasa, K. Shimizu, T. Akasaka, M. Shindoh, K. -I. Shibata, A. Yokoyama, M. Mori, K. Tanaka, Y. Sato, K. Tohji, S. Tanaka, N. Nishi, F. Watari, “Caged Multiwalled Carbon Nanotubes as the Adsorbents for Affinity-Based Elimination of Ionic Dyes”, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 6890-6896 (2004).
 16. Yoshinori Sato, Yuki Akimoto, Balachandran Jeyadevan, Kenichi Motomiya, Rikizo Hatakeyama, Kazuchika Tamura, Tsukasa Akasaka, Motohiro Uo, Atsuro Yokoyama, Ken-ichiro Shibata, Fumio Watari, Kazuyuki Tohji, “Size separation of carbon nanotubes for biomedical application”, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **5593**, 13-17 (2004).
 17. Yoshinori Sato, Makoto Ohtsubo, Balachandran Jeyadevan, Kazuyuki Tohji, Kenichi Motomiya, Rikizo Hatakeyama, Go Yamamoto, Mamoru Omori, Toshiyuki Hashida, Kazuchika Tamura, Tsukasa Akasaka, Motohiro Uo, Aatsuro Yokoyama, Fumio Watari, “Biocompatibility of carbon nanotube disk”, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **5593**, 623-627 (2004).
 18. Takashi Atsumi, Balachandran Jeyadevan, Yoshinori Sato, Kazuchika Tamura, Kazuyuki Tohji, “Synthesis and size classification of metal oxide nanoparticles for biomedical applications”, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **5593**, 628-636 (2004).
 19. T. Hinotsu, Y. Sato, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, “Synthesis and characterization of Mn-ZnO nanoparticles”, *Proceedings of 2nd International Workshop on WATER DYNAMICS*, **2**, 283-284 (2004).
 20. S. Senda, T. Arai, Y. Sato, K. Shinoda, B.

- Jeyadevan, K. Tohji, "Influence of Cu on the photocatalytic activity of ZnS nanoparticles", *Proceedings of 2nd International Workshop on WATER DYNAMICS*, **2**, 285-288 (2004).
21. T. Ishiyama, T. Arai, Y. Sato, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, "Surface structure and activity of CdS thin film", *Proceedings of 2nd International Workshop on WATER DYNAMICS*, **2**, 289-292 (2004).
 22. Y. Sawada, T. Arai, Y. Sato, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, "Application of multi-walled carbon nanotubes to CdS photocatalytic system", *Proceedings of 2nd International Workshop on WATER DYNAMICS*, **2**, 293-296 (2004).
 23. T. Arai, M. Nakazato, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, "Synthesize of $Zn_xCd_{(1-x)}S$ solid solution by stratified method", *Proceedings of 2nd International Workshop on WATER DYNAMICS*, **2**, 297-302 (2004).
 24. S. Suzuki, Y. Takahashi, T. Kamimura, H. Miyuki, K. Shinoda, K. Tohji, Y. Waseda, "Influence of chromium on the local structure and morphology of ferric oxyhydroxides", *Corrosion Sci.*, **46**, 1751-1763 (2004).
 25. Y. Sasaki, M. Mizuno, Andrew C. C. Yu, M. Inoue, K. Yazawa, I. Ohta, M. Takahashi, B. Jeyadevan and K. Tohji, "Crystallographic structures and magnetic properties of L10-type FePt nanoparticle monolayered films stabilized on functionalized surfaces", *J. Magn. Magn. Mater.*, **282**, 122-126 (2004).
 26. Atsuro Yokoyama, Yoshinori Sato, Yoshinobu Nodasaka, Satoru Yamamoto, Takao Kawasaki, Masanobu Shindoh, Takao Kohgo, Tsukasa Akasaka, Motohiro Uo, Fumio Watari, Kazuyuki Tohji, "Biological Behavior of Hat-stacked Carbon Nanofibers in the Subcutaneous Tissue in Rats", *Nano Lett.* **5**, 157-161 (2005).
 27. Kiyotaka Asakura, Wang-Jae Chun, Kazuyuki Tohji, Yoshinori Sato and Fumio Watari, "X-ray Absorption Fine Structure Studies on the Local Structures of Ni Impurities in a Carbon Nanotube", *Chem. Lett.* **34**, 382-383 (2005).
 28. R. Arulmurugan, B. Jeyadevan, G. Vaidyanathan and S. Sendhilnathan, "Effect of zinc substitution on Co-Zn and Mn-Zn ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation", *J. Magn. Magn. Mater.*, **288**, 470-477 (2005).
 29. Yuichi Sasaki, M. Mizuno, A. C. C. Yu, T. Miyauchi, D. Hasegawa, T. Ogawa, M. Takahashi, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Sato, S. Hisano, "Chemically synthesized L1₀-Type FePt nanoparticles and nanoparticle arrays via template-assisted self-assembly", *IEEE Transactions on magnetics*, **41**, 660-664 (2005).
 30. Migaku Takahashi, Tomoyuki Ogawa, Daiji Hasegawa, Balachandran Jeyadevan, "Direct synthesis of Pt based L1₀ structured nanoparticles", *J. Appl. Phys.*, **in press** (2005).
 31. M. Mizuno, Y. Sasaki, M. Inoue, C. N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, D. Hasegawa, T. Ogawa, M. Takahashi K. Tohji, K. Sato, S. Hisano, "Structural and magnetic properties of monolayer film of CoPt nanoparticles synthesized by polyol process", *J. Appl. Phys.*, **in press** (2005).
 32. C. N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, A. Narayanasamy, K. Shinoda, K. Tohji, K. Sato and S. Hisano, "Synthesis and magnetic properties of fcc and hcp Ni nanoparticles through polyol process", *J. Appl. Phys.*, **in press** (2005).
 33. K. Sato, B. Jeyadevan and K. Tohji, "Preparation and properties of ferromagnetic FePt dispersion", *J. Magn. Magn. Mater.*, **in press** (2005).

2. 学会発表

[海外発表]

1. T. Matsumoto, T. Arai, K. Shinoda, U. Nagashima, K. Tohji, "The Role of Water for Photodecomposition of Aqueous Hydrogen Sulfide using Stratified Photocatalyst -Theoretical Part-", *1st International Workshop on WATER DYNAMICS*, **1**, P59, 2004. 3. 17-19.
2. Y. Akimoto, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Kaya, T. Matsumoto, M. Waelchli, Y. Kuroda, "Synthesis of water-soluble fullerenes and their characterization", *1st International Workshop on WATER DYNAMICS*, **1**, P81, 2004. 3. 17-19.
3. R. Justin Joseyphus, C. N. Chinnsamy, B. Jeyadevan, A. Kasuya, K. Shinoda, A. Narayanasamy, K. Tohji, "Synthesis of ferrite Nanoparticles through aqueous process for biomedical applications", *1st International Workshop on WATER DYNAMICS*, **1**, P51, 2004. 3. 17-19.
4. T. Arai, T. Matsumoto, S. Sakima, K. Shinoda, U. Nagashima, K. Tohji, "The Role of Water for Photodecomposition of Aqueous Hydrogen Sulfide using Stratified Photocatalyst -Experiment Part-", *1st International Workshop on WATER DYNAMICS*, **1**, P71, 2004. 3. 17-19.
5. Balachandran Jeyadevan, Chinnsamy, C. N., Kiyoshi Urakawa, Kimitaka Sato, Kozo Shinoda and Kazuyuki Tohji, "Synthesis and properties of high coercivity magnetic nanoparticles", *Particles 2004*, Orlando, Florida, USA, 2004. 3. 3-6.
6. M. Ohtsubo, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, Y. Sato, K. -I. Motomiya, G. Yamamoto, T. Hashida, M. Ohmori and A. Yokoyama, "Preparation and Biocompatibility of Sintered Carbon Nanotubes Disk", *205th Meeting of The Electrochemical Society*, Meeting Abstracts MA 2004-01, No.584, San Antonio, Texas, US 2004. 5. 11.
7. K. Tohji, Y. Sato, K. -I. Motomiya, G. Yamamoto, T. Hashida, M. Ohmori and A. Yokoyama, "Preparation and Biocompatibility of Sintered Carbon Nanotubes Disk", *205th Meeting of The Electrochemical Society*, Meeting Abstracts MA 2004-01, No.584, San Antonio, Texas, US 2004. 5. 11.
8. S. Sendhilnathan, G. Vaidyanathan, R. Arulmurugan, B. Jeyadevan, "Ferrofluid with Zn substituted Co and Mn ferrites-synthesis and characterization", *10th International Conference on Magnetic Fluids*, Abstracts, P202, Guarujá São Paulo, Brazil, 2004. 8. 2-6.
9. T. Matsumoto, Y. Akimoto, Y. Sato, B. Jeyadevan, K. Tohji, "Novel Structure of Water-soluble C₆₀ Synthesized by Ozonization", *206th Meeting of The Electrochemical Society*, Meeting Abstracts No.1625, Honolulu, Hawaii, US 2004. 10. 5.
10. Y. Sato, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Tamura, T. Akasaka, M. Uo, A. Yokoyama, K. Shibata, F. Watari, "Water-soluble hat-stacked-type carbon nanofibers for biomedical applications", *205th Meeting of The Electrochemical Society*, Meeting Abstracts No.1649, Honolulu, Hawaii, US 2004. 10. 5.
11. K. Tohji, Y. Sato, Y. Akimoto, K. Shinoda, J. Balachandran, K. Motomiya, R. Hatakeyama, K. Shibata, "Size control of carbon nanotubes for biomedical applications", *Optics East*, Meeting Abstracts No.5593-02, Philadelphia, Pennsylvania, US 2004. 10. 25.
12. M. Ohtsubo, Y. Sato, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Motomiya, G. Yamamoto, M. Ohmori, T. Hashida, K. Tamura, T. Akasaka, M. Uo, A. Yokoyama, F. Watari, "Biocompatibility of Carbon Nanotubes Disk", *Optics East*, Meeting Abstracts No.5593-102, Philadelphia, Pennsylvania, US 2004. 10. 26.
13. T. Atsumi, K. Tamura, B. Jeyadevan, K. Tohji,

- “Size-controlled synthesis of metal oxide particles for biomedical application”, Optics East, Meeting Abstracts No.5593-103, Philadelphia, Pennsylvania, US 2004. 10. 26.
14. B. Jeyadevan, C. N. Chinnasamy, T. Atsumi, Y. Sato, K. Tohji, “Potential of magnetic nanoparticles for biomedical application”, Optics East, Meeting Abstracts No.5593-104, Philadelphia, Pennsylvania, US 2004. 10. 26.
 15. D. Hasegawa, K. Tanaka, T. Ogawa, M. Takahashi, M. Mizuno, Y. Sasaki, T. Miyauchi, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Sato, S. Hisano “Correlation between Nano-Structure and Magnetic Properties of FePt Nanoparticles Synthesized by Polyol Process”, 49th Annual Conference on Magnetism & Magnetic Materials, Jacksonville, Florida, USA, 2004. 11. 7-11.
 16. C. Chinnasamy, B. Jeyadevan, A. Narayanasamy, K. Shinoda, Y. Sato, K. Tohji, K. Sato, S. Hisano, “Synthesis and magnetic properties of fcc and hcp Ni nanoparticles through polyol process”, 49th Annual Conference on Magnetism & Magnetic Materials, Jacksonville, Florida, USA, 2004. 11. 7-11.
 17. B. Jeyadevan, Y. Sasaki, M. Mizuno, C. Chinnasamy, K. Tohji, T. Ogawa, M. Inoue, D. Hasegawa, M. Takahashi, K. Sato, S. Hisano, “Structural and magnetic properties of monolayered film of CoPt nanoparticles synthesized by polyol process”, 49th Annual Conference on Magnetism & Magnetic Materials, Jacksonville, Florida, USA, 2004. 11. 7-11.
 18. M. Takahashi, B. Jeyadevan, “Direct synthesis of Pt based L1₀ structured nanoparticles”, 49th Annual Conference on Magnetism & Magnetic Materials, Jacksonville, Florida, USA, 2004. 11. 7-11.
 19. C. N. Chinnasamy, R. J. Justin, B. Jeyadevan, K. Shinoda and K. Tohji, “Synthesis of Transition Metal (Ni, Co and Fe) Nanoparticles by Polyol Process”, 2004 International Mini-symposium on Material Science and Technology, Sendai, Japan, 2004. 11. 19.
 20. T. Hinotsu, Y. Sato, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, “Synthesis and characterization of Mn-ZnO nanoparticles”, *2nd International Workshop on WATER DYNAMICS*, 2, P283, 2004. 11. 11-12.
 21. S. Senda, T. Arai, Y. Sato, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, “Influence of Cu on the photocatalytic activity of ZnS nanoparticles”, *2nd International Workshop on WATER DYNAMICS*, 2, P285, 2004. 11. 11-12.
 22. T. Ishiyama, T. Arai, Y. Sato, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, “Surface structure and activity of CdS thin film”, *2nd International Workshop on WATER DYNAMICS*, 2, P289, 2004. 11. 11-12.
 23. Y. Sawada, T. Arai, Y. Sato, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, “Application of multi-walled carbon nanotubes to CdS photocatalytic system”, *2nd International Workshop on WATER DYNAMICS*, 2, P293, 2004. 11. 11-12.
 24. T. Arai, M. Nakazato, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, “Synthesize of Zn_xCd_(1-x)S solid solution by stratified method”, *2nd International Workshop on WATER DYNAMICS*, 2, P297, 2004. 11. 11-12.
 25. Yoshinori Sato, Balachandran Jeyadevan, Kazuyuki Tohji, Rikizo Hatakeyama, Kazuchika Tamura, Tsukasa Akasaka, Motohiro Uo, Atsuro Yokoyama, Ken-ichiro Shibata, Fumio Watari, “Water-Soluble Hat-Stacked-Type Carbon Nanofibers for Biomedical Applications”, International Symposium of Tissue Response and Biomedical

Application of Carbon Nanotubes, Nanofibers, and Nanoparticles, Abstract P7, Matsushima, Miyagi, JPN 2004. 12. 20.

26. T. Atsumi, J. Balachandran, Y. Sato, K. Tamura, S. Aiba, K. Tohji, "Synthesis and Size Classification of Metal Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications", International Symposium of Tissue Response and Biomedical Application of Carbon Nanotubes, Nanofibers, and Nanoparticles, Abstract P36, Matsushima, Miyagi, JPN 2004. 12. 20.

[国内発表]

1. R. ジャスティン・ジョセファス、渥美 崇、バラチャンドラン・ジャヤデワン、篠田弘造、田路和幸、粕谷厚生、A. ナラヤナサミー、"サイズ制御されたマンガン-亜鉛フェライトナノ粒子の合成"、ナノ学会第2大会、P78 東京都、千代田区 2004. 5. 9-11
2. 粕谷厚生、V. Romanyuk、田路和幸、V. Kumar、R. Belosludov、川添良幸、"II-IV族半導体ナノ粒子の安定構造"、ナノ学会第2大会、P114 東京都、千代田区 2004. 5. 9-11.
3. 篠田弘造、荒井健男、中里 真、バラチャンドラン・ジャヤデワン、田路和幸、"可視光応答性を有する亜鉛-カドミウム複合硫化物ナノ粒子光触媒の作製と評価"、ナノ学会第2大会、P184 東京都、千代田区 2004. 5. 9-11.
4. 渥美 崇、佐藤義倫、B.ジャヤデワン、田路和幸、相場節也、亘理文夫、"バイオ応用に適したナノ材料の開発"、第1回東北大学バイオサイエンスシンポジウム講演要旨集、P44 宮城県、仙台市 2004. 5. 14.
5. 佐藤義倫、B.ジャヤデワン、田路和幸、畠山力三、田村一央、赤坂 司、宇尾基弘、横山敦郎、柴田健一郎、亘理文夫、"生体医学応用のための Hat-stacked-type カーボンファイバーの水溶化"、第27回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム講演要旨集、P202、東京都、文京区 2004. 7. 28-30.
6. 沢田雄太郎、佐藤義倫、荒井健男、篠田弘造、B.ジャヤデワン、田路和幸、"多層カーボンナノチューブの硫化カドミウム光触媒システムへの応用"、第27回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム講演要旨集、P209、東京都、文京区 2004. 7. 28-30.
7. 佐藤義倫、佐藤玄太、石田裕康、平田孝道、畠山力三、本宮憲一、田路和幸、"アーク放電周辺プラズマ制御法による放射状単層カーボンナノチューブの合成"、第65回応用物理学学会学術講演会 講演要旨集、P398 宮城県、仙台市 2004. 9. 1-4.
8. 樋之津 崇、篠田弘造、B. Jeyadevan、田路和幸、"Mn-ZnO ナノ粒子の合成と特性"、資源・素材 2004 (平成16年度 資源・素材関係学協会合同秋季大会) 講演要旨集、P88、岩手県、盛岡市 2004. 9. 14-17.
9. 仙田真一郎、荒井健男、篠田弘造、B. Jeyadevan、田路和幸、"ZnS ナノ粒子の光触媒活性におけるCuの影響"、資源・素材 2004 (平成16年度 資源・素材関係学協会合同秋季大会) 講演要旨集、P89、岩手県、盛岡市 2004. 9. 14-17.
10. 石山智之、荒井健男、篠田弘造、B. Jeyadevan、田路和幸、"CBD法によって作製したCdS光触媒薄膜の表面形状と活性"、資源・素材 2004 (平成16年度 資源・素材関係学協会合同秋季大会) 講演要旨集、P89、岩手県、盛岡市 2004. 9. 14-17.
11. R. Justin. J.、バラチャンドラン・ジャヤデワン、佐藤義倫、田路和幸、佐藤王高、久野誠一、"ポリオールプロセスを用いた鉄ナノ粒子の合成"、第28回日本応用磁気学会学術講演概要集、P38 沖縄県、那覇市 2004. 9. 21-24.
12. 久野誠一、佐藤王高、浦川 潔、バラチャンドラン・ジャヤデワン、田路和幸、"ポリオールプロセスにより合成された fct-FePt ナノ粒子の物性"、第28回日本応用磁気学会

- 学術講演概要集、P56 沖縄県、那覇市 2004. 9. 21-24.
13. 長谷川大二、田中啓太、小川智之、高橋 研、水野幹久、佐々木勇一、宮内貞一、B. ジャヤデワン、田路和幸、佐藤王高、久野誠一、“ポリオールプロセスにより合成した FePt ナノ粒子の構造と磁気特性”、第 28 回日本応用磁気学会学術講演概要集、P57 沖縄県、那覇市 2004. 9. 21-24.
 14. B. ジャヤデワン、C. N. チナサミー、田路和幸、水野幹久、佐々木勇一、井上 誠、小川智之、長谷川大二、高橋 研、佐藤王高、久野誠一、“ポリオールプロセスにより合成された CoPt ナノ粒子単層膜の磁気特性および結晶構造”、第 28 回日本応用磁気学会学術講演概要集、P56 沖縄県、那覇市 2004. 9. 21-24.
 15. 角田匡清、佐藤哲也、張 其武、バラチャンドラン・ジャヤデワン、田路和幸、高橋 研、“メカニカルアロイング法によって作製した(Cr-M)O₂ 粉末の PMR 効果”、第 28 回日本応用磁気学会学術講演概要集、P195 沖縄県、那覇市 2004. 9. 21-24.
 16. 篠田弘造、A. ナラヤナサミー、C. N. チナサミー、B. ジャヤデワン、田路和幸、佐藤王高、久野誠一、“ニッケル亜鉛フェライトの構造に及ぼすミリングの影響と磁気特性”、第 28 回日本応用磁気学会学術講演概要集、P274 沖縄県、那覇市 2004. 9. 21-24.
 17. C. N. Chinnasamy, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Sato, S. Hisano, “Synthesis and magnetic properties of fcc and hcp Ni nanoparticles through polyol process”、第 28 回日本応用磁気学会学術講演概要集、P486 沖縄県、那覇市 2004. 9. 21-24.
 18. 松本高利、荒井健男、篠田弘造、Balachandran Jeyadevan、田路和幸、長嶋雲兵、“ストラテイクファイド ZnS 微粒子光触媒による水素生成反応機構の解明”、第 94 回触媒討論会 討論会 A 予稿集、P45、宮城県、仙台市 2004. 9. 27-30.
 19. 篠田弘造、佐藤義倫、バラチャンドラン・ジャヤデワン、田路和幸、“炭素ナノクラスター担持金属硫化物の作製と光触媒特性”、第 94 回触媒討論会 討論会 A 予稿集、P139、宮城県、仙台市 2004. 9. 27-30.
 20. 篠田弘造、荒井健男、佐藤義倫、バラチャンドラン・ジャヤデワン、田路和幸、“ナノ傾斜構造を有する金属硫化物半導体光触媒とその水素製造への応用”、第 16 回傾斜機能材料国内シンポジウム (FGM2004 仙台) 講演概要集、P15 宮城県、仙台市 2004. 10. 7-8.
 21. B. ジャヤデワン、C.N.チナサミー、篠田弘造、佐藤義倫、田路和幸、“非水溶液プロセスを用いたニッケル金属ナノ粒子の合成”、磁性流体連合講演会 磁性流体講演論文集、P33 東京都、文京区 2004. 12. 16.
 22. 渥美 崇、B.ジャヤデワン、田村一央、佐藤義倫、相場節也、田路和幸、“磁性流体ハイパーサーミアの理論的検討と磁性流体ハイパーサーミアへの適応を目指した磁性ナノ粒子の合成”、磁性流体連合講演会 磁性流体講演論文集、P62 東京都、文京区 2004. 12. 16.

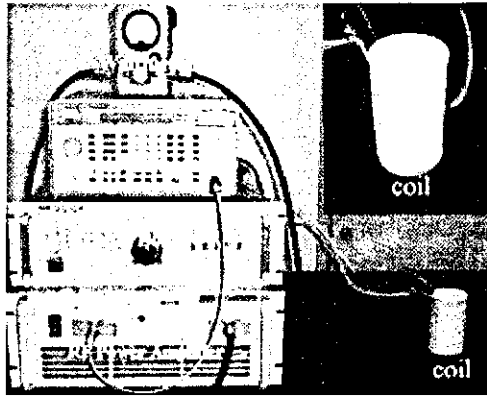


Fig. 1 AC-magnetic field generator.

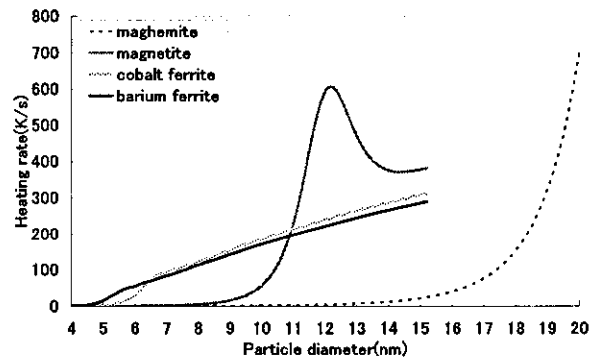


Fig. 2 The calculated heating rate of various magnetic material as function of particle diameter. ($f=300$, $H_0=0.01$ T, $T=300$ K, $\delta=3.2$ nm, $\phi=0.071$, $\eta=0.000858$)



Fig. 3 TEM photographs of magnetite particles (a) before and (b) after size classification.

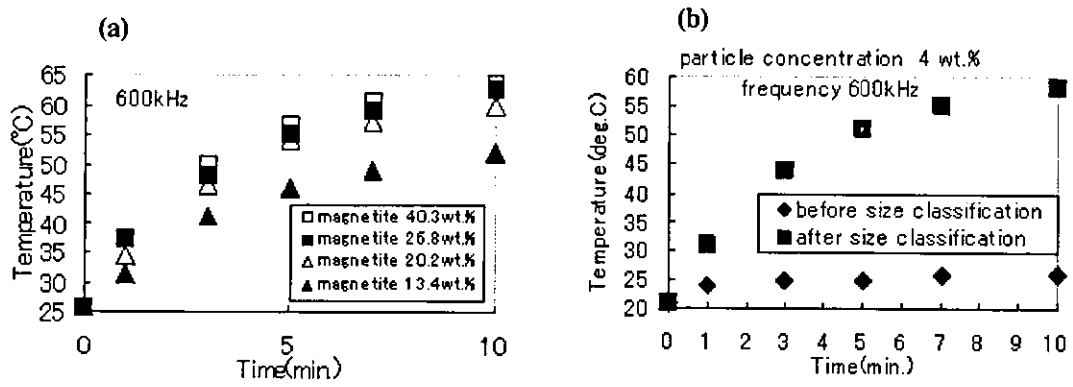


Fig. 4 Temperature of magnetic fluids exposed to AC magnetic field as a function of time.
 (a) magnetite particles concentration, (b) magnetite size distribution.

ナノ微粒子の生成・物性および生体に与える電磁気的影響

分担研究者 羽田 紘一（石巻専修大学理工学部情報電子工学科教授）

研究協力者 芳賀 信幸（石巻専修大学理工学部生物生産工学科教授）

川村 暁（石巻専修大学理工学部情報電子工学科助手）

研究要旨 生体内に様々な形で存在する Fe 等の金属やそのイオンに着目し、主として Fe イオンで構成されるフェライト系磁性微粒子（液相反応法）や金属微粒子（希ガス中蒸発法）を中心に種々合成し、単細胞個体であるゾウリムシ等を対象に組織反応性とバイオ応用への適応について電磁気的影響の観点から調べるとともに、物性学的観点から殊にナノサイズ化に伴い顕現する特異磁性とその起因に着目して、メスバウアー分光実験による特異物性の探索と計算機シミュレーション実験による検証もとりいれ研究の展開を図る。付随して磁性微粒子としての磁気工学的応用も視野に入れて進める。また本研究班共通の研究対象物質であるカーボンナノファイバー（CNF）等も含めてゾウリムシを対象に、体内摂取に際しての生体親和性について、細胞生存率や細胞増殖能力を指標に実験を行う。この結果 CNF については、他のナノ微粒子に比較して特段の有害性がないことを得ている。

A. 研究目的

医療技術の分野で磁気は、MRI、心磁測定、脳磁測定、また歯科でいえば口腔内インプラントにおける磁性アタッチメントなどの先端医療として活用されている。一方、ナノサイズの磁性微粒子は生物の体内組織においても合成（ Fe_3O_4 など）され、それぞれの生態上の機能（例えば biomagnetic compasses）をつかさどっていることが知られている。また医療検出用として磁性微粒子で標識した抗原抗体反応物を磁気的に処理しウィルス類の検出への応用の試み（レーザー磁気免疫測定法）や、高周波磁界下での磁気的発熱をベースにしたハイパーサーミア（温熱療法）への応用なども注目されており、磁性微粒子のバイオ応用への可能性が期待されている。

本研究では、磁気を帯びた微粒子を中心に、関連のナノ微粒子や本研究班共通の研究対象物質であるカーボンナノチューブ（CNT）等を含めて、バイオ応用展開を図るための基礎データを集積することを主要目的として、体内摂取に際しての生体親和性の観点から研究の展開を図る。殊に磁性微粒子は電磁気的観点からも生体組織内でのその影響と挙動が注目される点、および磁性微粒子はナノサイズ化に伴う物性面における異常現象や磁気工学的応用面でも広く関心が寄せられており、そのことも踏まえて研究を進める。

B. 研究方法

以下の各項目について検討を加える。

- ① 生体内に様々な形で存在する Fe 等

の金属やそのイオンに着目し、主として Fe イオンで構成されるフェライト系磁性微粒子（液相反応法）や金属微粒子（希ガス中蒸発法）を中心に種々合成する。

- ② 磁性微粒子に対しては、物性学的観点から殊にナノ化に伴い顕現する特異磁性とその起因に着目して、メスバウアー分光実験による特異物性の探索と計算機シミュレーション実験による検証もとりいれ研究の展開を図る。
- ③ 上記の微粒子に加え、本研究班共通の研究対象物質であるカーボンナノファイバー（CNF）等をも含めて、単細胞個体（生体の基本形）であるゾウリムシ等を対象に組織反応性とバイオ応用への適応を調査検討する。

単細胞個体（ゾウリムシ）は古くから遺伝学、生理学、電気生理学、生化学などの分野で高等多細胞生物のモデル生物として用いられてきており、微粒子と生体との相互作用についての知見を得る上での有意な知見が得られることが期待される。

なお研究を進めるにあたっては、ナノ微粒子、マイクロ微粒子の（磁気）工学的応用の検討も視野に入れて展開を図る。

C. 研究結果

ナノ微粒子、マイクロ微粒子の生成に関しては、昨年度に引き継いで金属系微粒子については真空蒸着装置を改良した希ガス中蒸発法、また Fe イオン含有の酸化物系微粒子については液相反応法による合成を進めた結果、Ag, Cu, Fe, Co 金属微粒子や立方晶系フェライトおよび六方晶系フェライト微粒子等、種々の物質に

ついて種々のサイズ領域の微粒子を生成するに至った。本年度は特に「格子歪によるフェライト系微粒子の磁氣的硬質化の試み」に着目して実施し、「結晶構造学的な格子歪の導入」が磁氣的硬質化（保磁力増強）に有効であることを確認した。生成された微粒子を対象に、ナノ微粒子・マイクロ微粒子化により発現する特異磁性の究明に関して計算機シミュレーション実験を昨年度に引き継いで更に進展させるとともに、これらの生成微粒子に CNF をも含め単細胞個体（ゾウリムシ）での生体親和性試験を実施し、以下に示す結果を得た。

C-1 磁性ナノ粒子の物性（単磁区微粒子の磁化反転モード）

ナノ微粒子・マイクロ微粒子化により発現する特異磁性の究明に関して計算機シミュレーション実験を取り入れ、実験データと照合し検証するという手法で研究を展開した。

これまで磁性微粒子の表面・界面における特異構造が起因の「表面磁気異方性誘起」の観点から、「単磁区微粒子の磁化反転」について計算機シミュレーション実験を行い、実測の磁化特性データや既報の高磁場下 Mossbauer 分光測定データの分析結果（粒子表面層における spin canting 構造の実証）と呼応する結果を得てきた。今回、「表面磁気異方性の誘起を想定しない単磁区粒子領域」を対象に、マイクロマグネティクス計算を行ったところ、従来は保磁力 maximum でプラトー(plateau)を示すと考えられる単磁区粒子領域でも、保磁力値に粒子サイズ依存（小ほど大）があるとの結果を得た。単磁区粒子の磁化反転モード自体にも粒子サイズ依存があることを示唆する結果と考えられる。以下に詳細を述べる。

C-1-1 方法

強磁性体粒子はその粒子径を減少させると、

粒子内に磁区の境界（磁壁）が存在しないほうがエネルギー的により安定となり、一つの粒子が一つの磁区から成るいわゆる単一磁区粒子となる。単一磁区粒子の磁区内の磁化状態は、巨視的には磁化の向きは一樣で磁気異方性エネルギーを最小にするような特定の方向に向いているとされているが、微視的には磁気に関するエネルギーの総和（交換・異方性・磁歪・静磁エネルギー等）から導かれることとなる。斯様な単磁区微粒子について計算機実験を行った。

計算機実験には、米国 NIST が開発し public domain で公開している OOMMF(The Object Micro-Magnetic Framework)、 release 1. 2 alpha 3 を用いた。OOMMF は式(1)に示す Landau-Lifshitz - Gilbert の磁化の動力学式に基づいて、印加磁場に対し磁気エネルギーが最小となる状態を計算し磁化曲線を求める手法である。

$$\frac{dM}{dt} = -|\gamma|M \times H_{eff} - \frac{|\gamma|\alpha}{M_s} M \times (M \times H_{eff})$$

ここで、 M は磁化、 H_{eff} は有効磁場、 $|\gamma|$ は Landau-Lifshitz 磁気回転比、 α は damping 定数、 M_s は飽和磁化である。

図 1 に示す円柱状試料を仮定し、対象試料を 2次元格子状のセルに分割し、各セルにおける平均場から各セルでのスピンを計算するという手法によった。この 2次元的な設定で、仮想的な鉄系強磁性物質（表 1）を想定し、その単一磁区微粒子内の磁化の振る舞いについて計算機実験を行った。外部磁場（ x 軸方向）を印加し変化させたときの磁化曲線を求めた（図 2）。試料サイズは z 軸方向を $z=30$ nm 一定とし、 x 軸方向及び y 軸方向については $x=y=30\sim 100$ nm として実験を行った。結晶異方性定数 K_1 は、 $K_1=4.8\times 10^4$ [J/m³] の場合および $K_1=4.8\times$

10^5 [J/m³] について実験を行った。

計算機実験に用いた環境を表 2 に示す。

C-1-2 磁性ナノ粒子に関する計算機シミュレーション結果

計算結果を図 3 から図 5 に示す。図 3 に、結晶異方性定数 $K_1=4.8\times 10^5$ [J/m³] の場合の磁化曲線を幾つか示した。計算機シミュレーションによりヒステリシス曲線を求め、保磁力を推定している。

このようにして求めた保磁力値を、図 4 および図 5 に示した。従来は保磁力 maximum でプラトー(plateau)を示すと考えられる単磁区粒子領域であってもサイズが小さい粒子ほど保磁力値は大きくなる傾向にあることが、計算機実験で示された。この結果は、単磁区粒子の磁化反転モードにサイズ依存があることを示唆する結果と考えられる。既報のいくつかの実測値とも呼応する結果である。

C-2 単細胞個体（ゾウリムシ）での細胞機能探査

単細胞個体（ゾウリムシ）が種々のナノ粒子を体内摂取もしくは投与した際、その生存及び増殖に及ぼす影響に着目し、昨年度に引続きカーボンナノファイバー(CNF) および磁性微粒子(magnetic nanoparticles、MNP)を用いて、ゾウリムシに対する種々のナノ粒子との生体親和性を検証する実験系の確立を中心に、これらのナノ粒子の基本的な影響について引続き調べるとともに、今回は、大量入手が困難な貴重な微量ナノ粒子にも応用できるマイクロリッターサイズの実験系（キャピラリー培養法）を確立した。この方法を用いてゾウリムシ（単細胞個体）に対する CNF および MNP の粒子サイズ効果や磁性強度効果について引続き検討を進めている。

このうち本研究班共通の研究対象物質であ

る CNF に関しては、同一の遺伝的系統に属するゾウリムシを用いて、老化した細胞に対する影響について検討した結果、老化した細胞も若い細胞とほぼ同程度に細胞内に取り込むことが明らかになった。そして CNF を取り込んだ老化細胞は若い細胞と同様、行動や形態に異常を示すものは認められなかった。以下にデータを提示し概説する。

C-2-1 微量試料検定のためのキャピラリー培養法

ナノ粒子の中には製造上の制限等から、大量入手が困難なものもある。そこで、貴重な微量ナノ粒子にも応用できるマイクロリッターサイズの実験系であるキャピラリー培養法を確立し、各種のナノ粒子を用いて、有用性について検討した。

キャピラリー培養法はゾウリムシの交配反応活性を定量する方法として、既に報告していたが、今回はキャピラリーサイズをさらに微小化することによって、 $10\mu\text{l}$ の培養液でも長期間ゾウリムシを継続的に培養し、観察することが出来るようになった。

以下にキャピラリー培養法の概略を述べる。内径 0.6 mm 、長さ 30 mm のキャピラリー（ガラス細管）を沸騰水中で約 1 時間煮沸消毒し、アルミホイル上でガスコンロの炎で乾燥した。 $10\mu\text{l}$ のナノ粒子を含む培養液にゾウリムシを 1 細胞入れ、滅菌済みのキャピラリーに培養液と共にゾウリムシを取り込み、水を含むガーゼのに入ったシャーレの中に静置して培養した。この方法では、ガーゼの水を補給することによってキャピラリー内の乾燥を防ぐことができ、約 1 週間の培養が可能となった。なお、キャピラリーの長さを変えることによって、 $50\mu\text{l}$ 程度まで培養系を拡大することが可能である。

C-2-2 磁性ナノ粒子の分裂停止期の細胞に対

する細胞外からの影響

磁性ナノ粒子の分裂停止期の細胞に対する致死濃度 ($\mu\text{g}/\mu\text{l}$) をキャピラリー培養法によって検討した。磁性ナノ粒子を含むゾウリムシの生理食塩水 (K-DS) $10\mu\text{l}$ にゾウリムシを 1 細胞入れ、キャピラリーの中に取り込んで、 25°C でインキュベートした。その後、継時的に生存細胞数をカウントし、生存曲線を作成した ($n = 6$)。

NiO_2 の分裂停止期の細胞に対する生存曲線を図 6 に示す。若い細胞 (Young (50))、老化した細胞 (Old (750)) 共に、 $20\mu\text{g}/\mu\text{l}$ の NiO_2 存在下では生存率の低下は認められなかった。一方、 TiO_2 の場合には、 $20\mu\text{g}/\mu\text{l}$ では Young (50)、Old (750) 両者に対して強い致死作用を示した。また、分裂齢の異なる細胞間での比較では、 $2.0\mu\text{g}/\mu\text{l}$ で Old (750) に対しては明瞭な致死作用が認められた (図 7)。

次に、焼成温度の異なる 2 種類のフェライト、 NiFe_2O_4 、 CoFe_2O_4 の致死作用について検討した。生存曲線は NiO_2 と同様の方法による。図 8 および図 9 に示すように、 NiFe_2O_4 においては焼成温度 800°C の粒子の方が 700°C の粒子よりも約 10 倍強い致死作用を持つことが明らかになった。また、分裂齢の異なる細胞間での比較では、焼成温度 700°C による粒子で Old (750) に対する強い致死作用が認められた。

CoFe_2O_4 の存在下における生存曲線を図 10、図 11、図 12 に示す。 CoFe_2O_4 の場合には NiFe_2O_4 とは逆に焼成温度が上昇するに従って致死作用は低下する傾向を示した。 650°C で生成された粒子は $0.2\mu\text{g}/\mu\text{l}$ で Young (50)、Old (750) 両細胞に対して極めて強い致死作用を示したが、 1100°C で生成された粒子の場合は $20\mu\text{g}/\mu\text{l}$ においても致死作用はまったく示さなかった。 800°C で生成された粒子はこれらの中

間の作用を示した。

表2に本研究で明らかになった磁性ナノ粒子の細胞毒性をまとめて示した。

C-2-3 CNF（カーボンナノファイバー）の分裂停止期の細胞に対する細胞外からの影響

分裂停止期の細胞に対して細胞外から与えた場合の CNF の影響をキャピラリー培養法によってテストし、濃度効果として図 13 に示した。数値はコントロール（CNF を含まない生理食塩水中での生存数）に対する割合で表してある。生存率は CNF 存在下での培養開始後 72 時間目の生存細胞数を基にして算出されたものである。ゾウリムシの生理食塩水中では、CNF は約 20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の濃度までは分散性の良い状態にあるが、この濃度では Young (50) に対してはまったく致死作用を示さなかったため、濃度を 40 $\mu\text{g}/\text{ml}$ まで上げて生存率を検討した。しかし、この場合にも致死作用はまったく認められなかった。一方、Old (750) の場合には、CNF の濃度が上昇するにつれて生存率が徐々に低下した。生存率低下の濃度依存性は 20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ までとそれ以上の濃度では異なる効果を示した。

C-2-4 CNF の増殖期の細胞に対する細胞外からの影響

増殖期の細胞に対して細胞外から与えた場合の CNF の影響をキャピラリー培養法によってテストし、濃度効果として図 14 に示した。増殖率は CNF 存在下での培養開始後 96 時間目の細胞数を基にして算出されたものである。数値はコントロール（CNF を含まない培養液中での増殖）に対する割合で表してある。Young (50)、Old (750) 共に、50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ではやや低下の傾向を示しているが、コントロールと比較して統計的には有意の差は認められなかった。CNF の培養液中での分散性は生理食塩水の場

合と同様であるので、50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ では CNF は肉眼でも判るほどの凝集塊を形成していた。従って、溶存状態の CNF の影響は 20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ までを判定の対象とするのが妥当であると思われる。20 $\mu\text{g}/\text{ml}$ では CNF の増殖阻害作用は認められなかった。

次に、CNF の細胞増殖に対する影響の可逆性を検討するために、50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ の CNF を含む培養液で 96 時間培養した細胞の増殖能力を CNF を含まない培養液を用いてテストした。図 15 に示すように、Young (50)、Old (750) 共に増殖率が回復することが認められた。Young (50) で若干の低下傾向があるように見えるが、多重比較による検定ではコントロールに対して有意の差は認められなかった。

C-2-5 マイクロインジェクションによる CNF の増殖期の細胞に対する影響

CNF が直接細胞内に進入した場合の細胞毒性を検討するため、マイクロインジェクション法で CNF 溶液を細胞内に注入し、その後の増殖能力についてテストした。注射には 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ CNF 溶液を用い、それぞれの細胞に約 40 μl 注入した。注射した細胞は 100 μl の培養液中で 25 $^{\circ}\text{C}$ で 24 時間培養し、その間の細胞分裂回数を測定し、Growth rate とした。さらに、注射した個々の細胞のクローン形成能は注射後 1 週間の連続培養によって判定し、クローンを形成できた細胞の割合を viability(%) として表した。表 3 に示すように、約 4 ng の CNF の注射では細胞毒性はまったく検出されなかった。

D. 考察

D-1 磁性ナノ粒子の物性（単磁区微粒子の磁化反転モード）

磁性ナノ粒子の物性を明らかとするために

計算結果を行った結果、従来は保磁力 maximum でプラトー(plateau)を示すと考えられる単磁区粒子領域であってもサイズが小さい粒子ほど保磁力値は大きくなる傾向にあることが示された。この結果は、単磁区粒子の磁化反転モードにサイズ依存があることを示唆する結果と考えられる。既報のいくつかの実測値とも呼応する結果である。

元来、保磁力値は単磁区粒子内の磁化の回転様式（一斉回転、バックリング、カーリング、ファニング等）を反映する量でもある（図10）。図9の結果は、同一物質の単磁区粒子であってもサイズが小さい粒子ほど、バックリング更には一斉回転のモード指向にあることを示唆する結果である。

D-2 単細胞個体（ゾウリムシ）での細胞機能探査

微量試料の細胞毒性を検定するために開発したキャピラリー培養法は、10 μ lの培養液で最低1週間は継続培養と観察が可能であることが明らかになった。また、この方法はナノ粒子の細胞毒性を検定する方法として検出感度の高い方法であることが確認された。

磁性ナノ粒子および CNF の細胞毒性を判定する項目（判定カテゴリー）と安全基準（致死濃度または致死量）について総合的に検討した結果、判定カテゴリーとしては、細胞周期（分裂停止期と増殖期）、投与条件（細胞外と細胞内）、および生活史における年齢（分裂齢または生存期間）の3項目についてそれぞれ独立に評価できるような毒性試験をデザインすることが重要であることがわかった。また、安全基準としては、溶液中でのナノ粒子の存在様式（溶解、コロイド状、凝集塊形成など）を明確にした上で、致死条件を確定する必要がある。また、本研究では詳細に検討しなかったが、ナ

ノ粒子の細胞内での滞留時間も重要で、今後判定項目に加える必要がある。

分裂停止期のゾウリムシに対する細胞外からの NiO₂ と TiO₂ の細胞毒性を比較すると、Ni と Ti の特性が明瞭に現われており、Ti の方が Ni より 10 倍程度毒性が強いことを示している。また、TiO₂ を生体に使用する場合には細胞の老化程度にも十分考慮する必要がある。

NiFe₂O₄ と CoFe₂O₄ との比較実験からは、両ナノ粒子で製造過程における焼成温度が細胞毒性に大きな影響を与えていることが明らかになった。今後これらのナノ粒子の物理的特性を比較解析することによって磁性ナノ粒子の細胞毒性のメカニズムを解明できる可能性がある。磁性ナノ粒子を生体に使用する場合には焼成温度も十分に考慮する必要がある。

CNF の細胞毒性に関しては、水溶液中で良好な分散状態が維持される程度の濃度（20 μ g/ml）範囲では、細胞毒性があるという明瞭な証拠は得られなかった。しかし、分裂停止期の老化した細胞に対しては細胞毒性が示唆されているので、老化した細胞に対しては使用条件を考慮する必要があるだろう。

CNF のマイクロインジェクションによる細胞内投与実験では、細胞内毒性はまったく認められなかった。

以上の結果を基に CNF の細胞毒性を総合的に判断すると、CNF 自体に細胞毒性が内在している可能性は極めて低く、毒性作用が現われるのは他の代謝産物との相互作用によるものと考えられる。

E. 結論

ナノ微粒子・マイクロ微粒子の生体内摂取に際して、生体との親和性や生体に与える電磁気的影響を検討するために、ナノサイズ領域の

種々の微粒子を単離・分散した形で直接得る方法について昨年度に引き継いで検討を行った。金属系微粒子については真空蒸着装置を改良した希ガス中蒸発法、また酸化物系微粒子については液相反応法による合成を進めた結果、種々の物質について種々のサイズ領域の微粒子を生成するに至った。本年度は特に「格子歪によるフェライト系微粒子の磁氣的硬質化の試み」に着目して実施し、「結晶構造学的な格子歪の導入」は磁氣的硬質化（保磁力増強）に有効であることを確認した。生成された微粒子のうち磁性微粒子を対象に結晶構造や磁気特性について検討を加えた結果、ナノ粒子構造（有限原子数に伴う特異な原子配列—表面・界面において顕著）に起因すると考えられる特異磁性（飽和磁化値・保磁力値等）の顕現が明らかとなった。

これまで磁性微粒子の表面・界面における特異構造が起因の「表面磁気異方性誘起」の観点から、「単磁区微粒子の磁化反転」について計算機シミュレーション実験を行い、実測の磁化特性データや既報の高磁場下 Mossbauer 分光測定データの分析結果（粒子表面層における spin canting 構造の実証）と呼応する結果を得ている。今回、「表面磁気異方性の誘起を想定しない単磁区粒子領域」を対象に、マイクロマグネティクス計算を行ったところ、従来は保磁力 maximum でプラトー(plateau)を示すと考えられる単磁区粒子領域でも、保磁力値に粒子サイズ依存（小ほど大）があるとの結果を得た。上記の「表面磁気異方性誘起」に加えて、単磁区粒子の磁化反転モード自体にも粒子サイズ依存があることを示唆する結果と考えられる。

単細胞個体（ゾウリムシ）が種々のナノ粒子を体内摂取もしくは投与した際、その生存及び増殖に及ぼす影響に着目し、昨年度に引き続きカ

ーボンナノファイバー(CNF) および磁性微粒子(magnetic nanoparticles、MNP)を用いて、ゾウリムシに対する種々のナノ粒子との生体親和性を検証する実験系の確立を中心に、これらのナノ粒子の基本的な影響について引続き調べるとともに、今回は、大量入手が困難な貴重な微量ナノ粒子にも応用できるマイクロリッターサイズの実験系（キャピラリー培養法）を確立した。この方法を用いてゾウリムシ（単細胞個体）に対する CNF および MNP の粒子サイズ効果や磁性強度効果について引続き検討を進めた。このうち本研究班共通の研究対象物質である CNF に関しては、同一の遺伝的系統に属するゾウリムシを用いて、老化した細胞に対する影響について検討した結果、老化した細胞も若い細胞とほぼ同程度に細胞内に取り込むことが明らかになった。そして CNF を取り込んだ老化細胞は若い細胞と同様、行動や形態に異常を示すものは認められなかった。単細胞個体（ゾウリムシ）は古くから遺伝学、生理学、電気生理学、生化学などの分野で高等多細胞生物のモデル生物として用いられてきており、微粒子と生体との相互作用についての知見を得る上での有用性が実証された。

F. 健康危険情報

特記すべき事項なし

G. 研究発表

1. 論文

- 1) 川村 暁, 羽田紘一 “ナノ粒子の表面磁気異方性による磁氣的硬質化と計算機シミュレーションによる検証” 2003 年度傾斜機能材料論文集 (FGM2003 in Sapporo), PP. 215-218, 未踏科学技術協会, 2004.
- 2) 川村 暁, 羽田紘一 “強磁性微粒子の保磁

力に与える表面磁気異方性の効果—計算 vs. 実測—” 粉体および粉末冶金, 51 巻, 9 号, pp. 703-707, 2004.

- 3) N. Haga and K. Haneda “Cytotoxicity and biocompatibility of carbon nanofibers revealed by the Paramecium bioassay system”, to be submitted.
- 4) N. Haga and K. Haneda “Paramecium as a Model organism for Bioassay of Cytotoxicity and Biocompatibility of various Inorganic materials in nano-particle forms” in preparation.
- 5) S. Kawamura and K. Haneda “Micro-magnetic calculations of particle-size effect on coercivity of magnetic single-domain particles” to be submitted.
- 6) K. Haneda and S. Kawamura “Effect of surface anisotropy on magnetic property of ferromagnetic small particles: experimental observations and micro-magnetic calculations” to be submitted.
- 7) K. Haneda “Magnetic hardening of ferrite small particles by structural distortions” in preparation.

2. 学会発表

- 1) 後藤綾子, 羽田紘一 “格子歪によるフェライト系微粒子の磁氣的硬質化” 粉体粉末冶金協会講演概要集 (平成16年度秋季大会) 1-18A, p. 30, 2004.
- 2) 川村 暁, 羽田紘一 “マイクロマグネティクス計算による単磁区粒子の保磁力値における粒子径効果” 粉体粉末冶金協会講演概要集 (平成16年度秋季大会) 1-19A, p.

31, 2004.

- 3) N. Haga and K. Haneda “Paramecium as a Model organism for Bioassay of Cytotoxicity and Biocompatibility of CNF” International Symposium of Tissue Response and Biomedical Application of Carbon Nanotubes, Nanofibers, and Nanoparticles, PO5, p. 22, Matsushima, December, 2004.

H. 知的財産権の出願・登録状況

特記すべき事項なし。

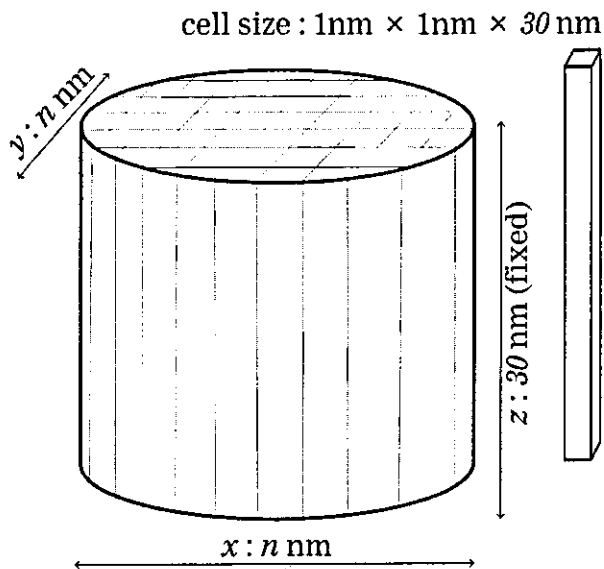


図1 計算機実験で想定した試料の模式図.

試料形状は円柱状で z 軸方向は $z=30$ nm とし, x 軸及び y 軸方向を $x=y=30\sim 100$ nm とした.

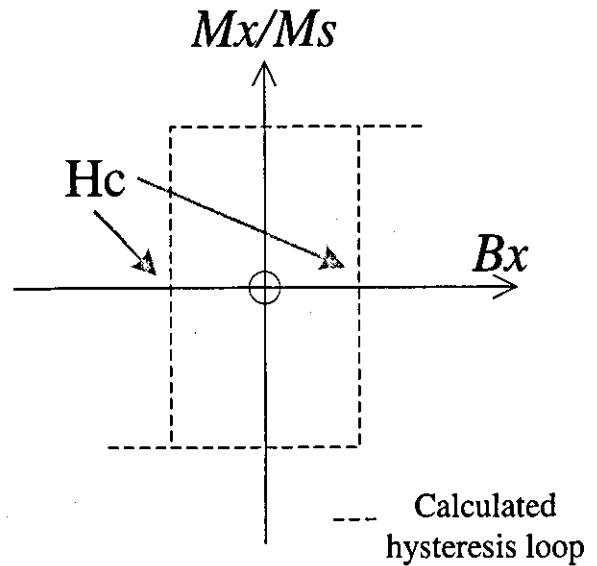


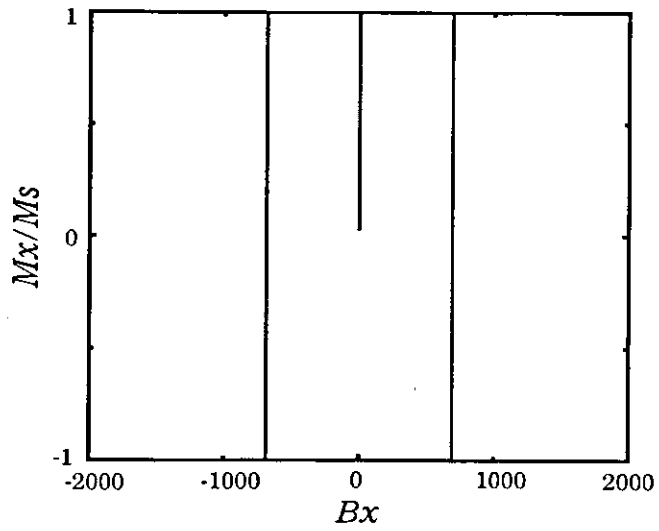
図2 得られた磁化曲線からの保磁力 H_c の推定.

表1 計算機実験に用いた試料定数

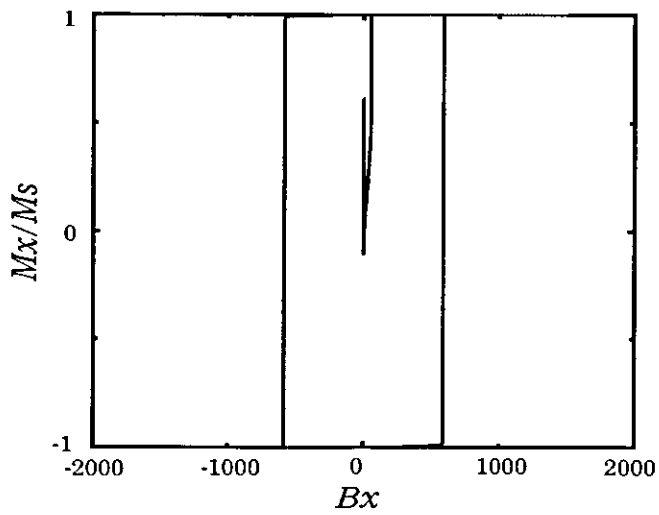
物質定数	値
飽和磁化 (M_s [A/m])	1700E3
交換スティフネス定数 (A [J/m])	21E-12
結晶異方性定数 (K_1 [J/m ³])	48E3
Anisotropy type	Uniaxial

表2 The environment of computer experiment.

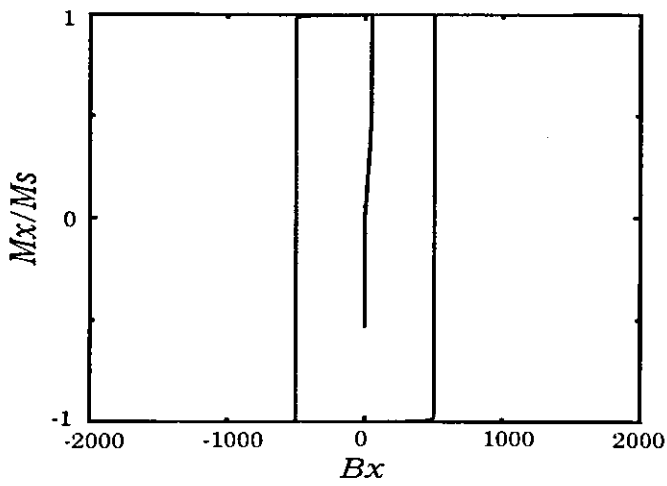
計算機名称	Hp workstation zx2000
CPU	Intel Itanium2 900MHz
Memory	1.5Gbyte
OS	Red Hat Linux Advanced Workstation release 2.1AW
Compiler	gcc 2.96
Software	Object Oriented MicroMagnetic computing Framework (OOMMF) Release 1.2a3 (NIST)



(a) $(x=y=)$ 30 nmの場合. $H_c=688.5$ mT.



(b) $(x=y=)$ 60 nmの場合. $H_c=585.0$ mT.



(c) $(x=y=)$ 100 nmの場合. $H_c=501$ mT.

図3 結晶異方性定数 $K_1=4.8 \times 10^5$ [J/m³]の場合の磁化曲線.

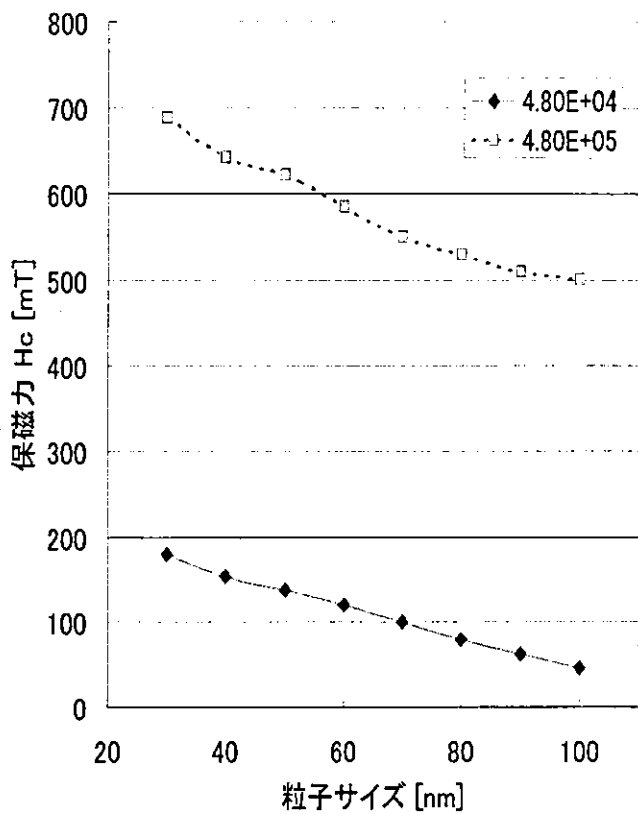


図4 仮定した単磁区粒子の保磁力値に関する計算結果。

単磁区粒子でもサイズが小さいほど保磁力値は大きくなる傾向にある。

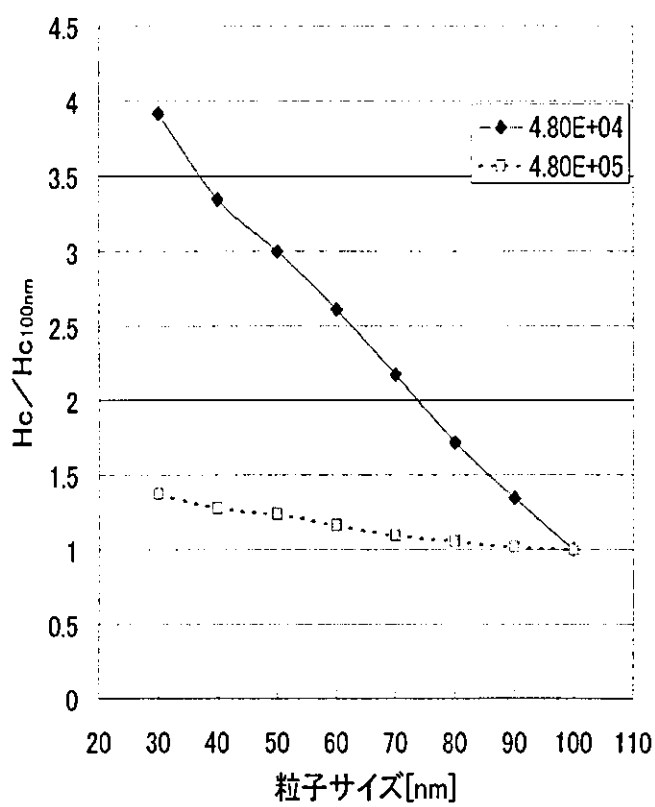


図5 粒径 $r=100$ nm の H_c を 1 としたときの、各サイズにおける H_c の増加率。

異方性定数 K_1 により、 H_c/H_{c100nm} の増加率は大幅に異なる。(K_1 が小さいほど、増加率が大きい)

表3 分裂停止期の細胞に対する磁性ナノ粒子の細胞毒性テスト

ナノ粒子	細胞毒性	判定条件	老化した細胞 / 若い細胞
NiO ₂	None	20 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$	= 1
TiO ₂	Strong	20 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$	< 1
NiFe ₂ O ₄ 700	None	2 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$	< 1
NiFe ₂ O ₄ 800	Strong	2 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$	= 1
CoFe ₂ O ₄ 650	Strong	0.2 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$	= 1
CoFe ₂ O ₄ 800	Strong	2 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$	= 1
CoFe ₂ O ₄ 1100	None	20 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$	= 1