

島根大学プロジェクト研究推進機構 『萌芽研究部門』	平成22年度	年度報告書	提出日 平成23年2月14日
① プロジェクト名	島根地域の自然界に学んだ有機-無機ハイブリッド発光ナノ材料の創製		
② プロジェクトリーダー	西山 桂	所属	教育学部
		電子メール	katsura_nishiyama@edu.shimane-u.ac.jp
③ プロジェクトの概要 (プロジェクトの最終年度における到達目標を簡潔に記入してください。)			
<p>【プロジェクトの目的】 本研究ではナノ分子集合体による有機-無機ハイブリッドタイプのナノ発光デバイスを創製することを目的とする。ここではナノ構造体骨格と発光体の部分に、無機材料と有機材料を巧みに使い分ける。太陽光の波長分布を巧みに利用するため、光アンテナ部分には吸収帯として紫外から可視領域に有する有機化合物を利用する。光アンテナから発光体（希土類）へのエネルギー移動によって、希土類特有のシャープな発光スペクトルを利用することが可能となる。さらに本研究では、自然界特有のハイブリッド素材である甲殻類、貝殻などの構造を詳細に明らかにしたうえで、それにヒントを得て高寿命・高効率の発光デバイスを創製するための指導原理を得る。</p> <p>【類似研究との比較】 有機-無機ハイブリッド材料に関しては参画する研究者の数も多く、ここ数年の増加が著しい。しかし、従来研究はコンポジット材料やコーティング素材についての研究が多く、発光デバイスに関する報告は非常に少ない。ナノ発光素子としては、半導体ナノクリスタル等が注目されているが有機材料を取り込んだ系は大変少ない。</p> <p>【本学で行う意義】 宍道湖や中海などの山陰地方の豊かな自然環境は、甲殻類、バイオミネラルといった天然に存在する有機-無機ハイブリッド原料を育ててきた。本学には、ナノ材料科学やフィールド型の地球科学に関する研究設備やヒューマンリソースが集結しており、本研究を開始する機運がまさに熟している。この研究の成果は、発光材料研究に新しい概念を提出するとともに、本学学生にとっては島根地域の豊かな自然と向き合うきっかけになるなど、教育に関する波及効果が非常に大きいものと期待される。</p>			
④ プロジェクトのメンバー及び役割			
氏名	所属（職）	本年度の役割分担	
(プロジェクトリーダー)			
西山 桂	教育学部・准教授	研究統括、有機-無機ハイブリッド材料合成	
辻本 彰	教育学部・助教	自然界における有機-無機ハイブリッド材料の探索、構造解析	
塚田 真也	教育学部・助教	光測定、発光特性評価、発光素過程の解明	
⑤ (1) 本年度の研究計画目標の達成状況及び自己評価			
<p>(本年度当初の計画書に書かれた内容に沿って、計画と達成目標を箇条書きにしてください。また、その達成目標の項目ごとにその達成状況を記入し、以下の基準に従って自己評価して下さい。A:目標以上に成果をあげた B:ほぼ目標通りの達成度で予定した成果をあげている C:計画より遅れ気味であるが年度末には目標達成が可能である D:年度末までに目標達成は不可能である。自己評価がB以外の場合には、その原因についても記載して下さい。2～3月に行う計画のため未実行の場合には評価を空欄にして下さい。)</p>			
計画と達成目標		達成状況と自己評価	
<p>(1) 島根地域に関連した生体由来物質のナノ構造ドメイン・メソスケール解析と、希土類-有機ハイブリッドナノ構造体創製の設計</p> <p>○ ナノ・メソスケール構造体の観察手法確立</p>		<p>(自己評価) A</p> <p>○ 島根地域に関連した生体物質のナノ構造観察</p> <p>日本海沿岸や中海で、有孔虫や貝形虫などの炭酸カルシウム殻を有する生物の遺骸を採取した。引き続き、電子顕微鏡を用いて地域の有機-無機ハイブリッド素材の形態・構造解析を推進している。</p>	

○ 希土類ナノ構造体および、希土類骨格-有機ハイブリッドナノ構造体の前駆体合成

○ 希土類-有機ハイブリッド発光体の創製・およびナノサイズ発光保持ソフトメディアの新規開発

(1)希土類ナノ構造体の新規開発

我々が従来の研究で得ていた Y 骨格ナノロッドに加え、骨格となる希土類元素を入手可能な安定希土類元素すべてに拡張した。具体的には、放射性元素であるため安定同位体が存在しない Pm を除いた 16 種類の希土類元素に対して、それぞれ酸化物、硝酸塩、塩化物に対してナノ構造体の合成を試みた。使用する希土類および化合物の違いに依存するナノ構造体のモルフォロジーを系統的に調べた。

(2)希土類-有機ハイブリッド発光体の創製

中心希土類に Tb, Eu, Sm を使用し、有機化合物を配位子とした発光体を合成した。配位子の紫外励起によって希土類へとエネルギー移動が起こり、希土類の種類によって緑、オレンジ、赤と発光カラーを制御した。

(3) ナノサイズ発光保持ソフトメディアの新規開発

上記(2)で開発した希土類-有機ハイブリッド発光体は、研究の計画段階においては、(1)で創製した希土類ナノ構造体に取り付けてナノサイズ化することを目指している。今回、研究の実施中に新たに着想を得た。すなわち(1)のようにハードマター（硬い材料）だけではなく、ソフトマター（柔らかい材料）に取り付けてナノサイズ化してもいいのではと考えた。

そこで、フェノール類からなる有機ナノゲルを開発し、ゲル状の発光保持剤を創製した。

(2) ナノ材料の発光機能評価システムの開発準備

- 発光スペクトル測定システムの定量化
- 時間分解発光スペクトル測定システムの構築準備、装置性能評価

(自己評価) B

○ 希土類-有機ハイブリッドナノ構造体を利用した集光アンテナの発光特性定量化

Eu, Sm, Tb を中心金属として用い、紫外線の集光アンテナの役割を果たす有機化合物を取り付けた希土類錯体を合成した。ここでは紫外線により有機配位子を励起し、励起状態により中心希土類へとエネルギー移動が起こり可視光領域にて希土類が発光することを確認した。

次いで、ナノ化する準備段階として種々の媒体中（粉末、溶液、ガラス）における発光特性を定量化した。その結果、例えば ${}^5D_0 - {}^7F_2$ の発光バンドでは発光のスペクトル幅が粉末<溶液<ガラスの順に広がることを始めて見出した。ガラス中では粉末中と比べて 1.8 倍のスペクトル幅を有しており、錯体の周囲の不均一な環境を反映しているものと結論した。

さらに、発光特性をピコ秒～ナノ秒の時間分解にて正確に評価するシステム構築を行った。

(2)プロジェクト全体の自己評価(プロジェクト全体としての達成目標から、今年度の研究成果がこれまでの経過・成果にもとづいてどの段階にあるのかを明示して下さい。また、各グループ間での連携状況についても記入して下さい。)

●プロジェクト全体評価(自己評価) プロジェクト全体としての達成目標に対する今年度の研究成果の達成状況について(自己評価) B

今年度は、希土類-有機ハイブリッド発光体に関して中心希土類元素を3種類(Tb, Eu, Sm)に関して合成することで、発光波長領域をそれぞれ550 nm(緑)、610 nm(オレンジ)、700 nm(赤)の発光デバイスが可能となった。また、希土類ナノロッド、ナノアレイについても、原料として使用する希土類元素を入手可能な16種全部に拡張するなどの成果を得た。一方で、発光特性測定システムについても完了した。また、希土類-有機ハイブリッド発光体の保持剤として、従来から提案している希土類ナノロッド・ナノアレイばかりではなく、ソフトマター(有機ナノゲル)にも拡張することができた。

●各グループ間またはメンバーとの連携状況

メンバー間では、地学・古生物学分野(辻本)、および光物性・構造物性学分野(塚田)とともに緊密に連携するとともに、月2回のミーティングを行うなど定期的な議論、打合せを行っている。結果として、それぞれの専門分野を活かした新規発光体の開発、光物性技術の開発にといった成果を得ることができた。

⑥ 公表論文、学会発表など(当該研究に関連した本年度の公表論文、学会発表、特許申請の件数を一覧表に記入して下さい。発明等に関しては、差し支えない範囲で記載して下さい。)

論文掲載(総件数)	19本
学会発表(総件数)	33件
特許出願(総件数)	0件

【内訳】

●論文

1. K. Nishiyama, T. Hanamoto, H. Shigematsu, K. Kitada, K. Iketaki, T. Kaji and M. Hiramoto, Chem. Lett. **39**, 974-975 (2010).
2. H. Shigematsu, K. Nomura, K. Nishiyama, T. Tojo, H. Kawaji, T. Atake, Y. Kawamura, T. Miyoshi, Y. Matsushita, M. Tanaka and H. Mashiyama, "Structures and Phase Transitions in Rb_2MoO_4 and Rb_2WO_4 ", Ferroelectrics, in press.
3. 西山 桂, "連載「島根大学『環境寺子屋学修プログラム』の取組", 第3回「A領域(物質とエネルギー)の概要」"理科教育ニュース(少年写真新聞社), 2010年12月8日号.
4. 西山 桂, 高須佳奈, "学校教員養成課程の化学学生実験における安全教育の開発および実践, 島根大学教育学部紀要, **44**, 35-39 (2010).
5. K. Fukuda, R. Nomura, A. Tsujimoto, T. Yamatogi, Evaluation of the effectiveness from long-distance water circulation -Density Current Generator, APHydro2010, 印刷中.
6. R. Nomura, K. Nakamura, A. Tsujimoto, K. Seto, M. Inoue, and H. Kofuji, Low-level Measurement of Radionuclides and Its Application to Earth and Environmental Sciences. 171-177 (2010).
7. S. Tsukada, Y. Hiraki, A. Hada, and Y. Akishige, Ferroelectrics, in press.
8. F. Shikanai, K. Tomiyasu, N. Aso, S. Itoh, S. Ikeda, T. Kamiyama, S. Tsukada, J. Kano, and S. Kojima, Ferroelectrics, in press.
9. S. Tsukada and Y. Akishige, Scripta Mater. **64**, 268-271 (2011).
10. S. Kojima and S. Tsukada, Ferroelectrics **405**, 32-38 (2010).

●学会発表(代表的なものを数件記入して下さい)

1. 西山 桂, “自己組織化を利用した希土類発光材料の創製プロセス開発：理論と合成化学との橋渡し”, 分子科学研究所 理論・計算分子科学研究領域セミナー, 2011 年 3 月 (発表予定) (招待講演)
2. K. Nishiyama, “Synthesis of functional materials driven by self-assembly in the liquid phase”, at “Elemental Processes of Life Phenomena, revealed by the RISM/3D-RISM Theory”, Institute for Molecular Science (Okazaki), March 2011. (発表予定) (国際学会への招待講演)
3. 辻本 彰・上月雅代・吉川周作・山崎秀夫. 2010. 尼崎西宮芦屋港内における過去約 100 年間の有孔虫群集変化. 日本地質学会第 117 年学術大会.
4. 辻本 彰・野村律夫・河野重範. 2011. 人工河川・佐陀川における近年のメイオベントスの変化. 汽水域研究会 2011 年大会.
5. 塚田真也, 秋重幸邦, “フッ化カリウム置換チタン酸バリウムにおける T_c のアニールによる上昇”, 日本物理学会 第 66 回年次大会, 25pTM-9, 新潟, 2011 年 3 月. (発表予定)
6. 塚田真也, 小島誠治, “フッ化カリウムを添加したチタン酸バリウムの性質～アニールによるキュリー温度の上昇～”, 応用物理学会春季学術講演会, 24a-KT-2, 山口, 2010 年 12 月.

●特許出願

該当なし。

⑦外部資金獲得状況 (当該プロジェクトに関連した外部資金について一覧の各項目に総件数, 金額を記入して下さい。)

■外部資金獲得状況一覧		件数	金額(千円)
(1) 科研費 (配分額は間接経費を含む)		0	配分額 0
(2) 科研費以外の外部資金	受託研究	1	1,400
	共同研究	2	358
	寄附金・助成金	0	0
	合計	3	1,758

【一覧内訳】

(1) 科研費 (科目ごとに, テーマ, 研究者, 金額をそれぞれ列挙してください。)

該当なし。

(2) その他外部資金 (一覧の項目別に, テーマ, 研究者, 金額を列挙してください。)

受託研究

1. 研究題目：希土類—有機ハイブリッド発光体をナノ空間で配向制御したレーザー媒質の開発 (財団法人しまね産業振興財団)
研究代表者：西山 桂 (単名申請)
研究期間：平成 23 年 1 月 14 日～平成 23 年 1 月 31 日
金額：1,400 千円 (間接経費含む)

共同研究

1. 研究題目：高次元希土類ナノ構造体の開発と構造ゆらぎに伴う光物性測定 (平成 22 年度後期・分子科学研究所共同利用研究 (協力研究)) (分子科学研究所)
研究代表者：西山 桂
研究期間：平成 22 年 10 月 1 日～平成 23 年 3 月 31 日
金額：358 千円

⑧その他特筆すべき成果(受賞, シンポジウムの開催, 産学連携・地域連携に関する各種見本市, 展示会への出展等も含む)

【受賞】

塚田真也

Young Scientist Award

“Marked increase in T_C by annealing in KF-substituted Barium Titanate”

The 10th Russia/CIS /Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, June, 2010.

【招待講演】

西山 桂

⑥に掲載。国内 1 件、国際会議 1 件。

5 μm

写真: Y_2O_3



かたい
ナノ構造

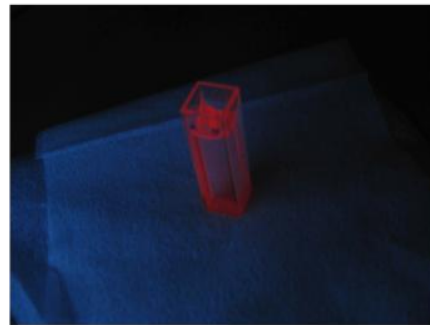
希土類ナノアレイ・ロッド

安定希土類・すべての
16種にてナノ構造創製

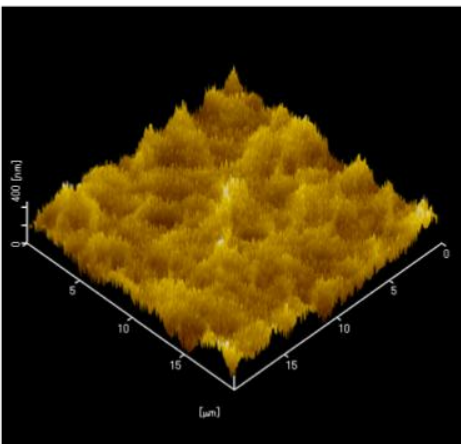
ピコ秒-ナノ秒 発光寿命測定

ナノ領域
融合

写真: Eu発光体



希土類-有機ハイブリッド
発光体



有機ナノゲル
3D-AFM像

やわらかい
ナノゲル

薬物送達システムへの展開