

島根大学プロジェクト研究推進 機構 『萌芽研究部門』	平成23年度	年度報告書		提出日 平成23年2月15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。集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。この研究の成果は、例えば紫外線励起-可視光領域での発光を利用した波長可変ナノ発光デバイス等への展開が期待される。</p> <p>【研究の特徴】 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。また、本研究では集光アンテナをナノ空間で配列する基剤（ホスト）として希土類ナノロッドに加え、有機ナノゲルも採用している。ソフトマターという発光性有機ナノゲルの物性を十二分に活かして、レーザー発振のためにマイクロキャビティへの実装まで視野に入れる。</p> <p>【本学で行う意義】 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、教育研究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		
原田 聖	教育学部・特任講師	発光体の材料設計、光化学物性評価		

⑤ (1) 本年度の研究計画目標の達成状況及び自己評価

(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執行の場合には評価を空欄にして下さい。)

計画と達成目標	達成状況と自己評価
<p>① 発光デバイスの実装と発光特性評価 1-1. 光るナノロッドの開発 ～ 希土類ナノロッドへの集光アンテナの実装 集光アンテナを、既に開発した希土類ナノロッドに実装する手法を開発する。合成段階において集光アンテナを希土類ナノロッドに練り込む形で設計するので、ナノロッド全体が発光すると見込んでいる。</p>	<p>(自己評価) 今年度は希土類ナノロッドの合成手法の最適化に注力することで、合成効率の向上とともに合成絶対量を大きくすることに成功した。すなわち前年度までは数10 mg 程度の実験室合成スケールであったが、合成の単位操作を見直すことにより数 g 単位での合成を可能にした。合成に使用する装置の使用日程の関係で、集光アンテナのナノロッドへの実装は本年2～3月に行う。このため自己評価欄を空欄としている。</p>
<p>1-2. 集光アンテナの発光カラーチューニング 従来開発した集光アンテナ (Eu、オレンジ色発光)、集光アンテナを Tb (緑色発光) 等へと変化させることでカラーチューニングを行う。ゲル中といった凝縮系において、集光アンテナに用いている希土類の 4f 軌道電子に由来するシャープな発光線のスペクトル幅 (発光波長幅) を精査して発光の色合いと量子収率を実測する。</p>	<p>(自己評価) A 今年度は集光アンテナの有機物配位子を再設計することにより、従来より格段に発光する集光アンテナを開発した。しかも、中心金属として従来の Eu (オレンジ色発光) に加え Tb (緑色発光) を用いた集光アンテナも開発するとともに、それらの混合系も合成し、発光スペクトルなど光化学物性を精査した。これらの集光アンテナを有機ナノゲルに実装したところ、希土類特有のシャープな発光線を示した。さらに、複数の集光アンテナを結合させることで発光色の混合を行うなど、所期した以上の成果を得た。</p>
<p>1-3. 発光性有機ナノゲルの応用展開 ソフトマターという発光性有機ナノゲルの物性を十二分に活かして、レーザー発振を始め応用の可能性を検討する。ここでは、ゼリー状の塗布材料としての用途を考える。今回開発した有機ナノゲルは光学的に透明であり、材料表面に薄く塗ってしまえば外見からは塗布したことが判別しづらい。一方で塗布した材料に紫外線を当てると、可視光領域において発光するので容易に識別できる。以上の物性を活かして、紫外線励起-可視光チューナブル発光ゼリーとしての用途を検討する。</p>	<p>(自己評価) B 今回我々が開発したソフトマターである有機ナノゲルは、発光材料のホストとして非常に有益であることを示した。まずゲルの転移転 (ゲル・液体相移転点)、滴点といった熱力学的な基礎物性を測定して、材料の実装に必要な知見を一通り得た。レーザー発振についても、発光物性測定に必要な励起光源・測定光学系を製作した。プロジェクトの今後の展開として、集光アンテナのレーザー発振に必要な光学共振器 (マイクロキャビティ) の設計を進めているので24年度前半にもレーザー発振媒体としての実装を行う予定である。</p>
<p>② 「光」をテーマにした教育への還元・光科学教材開発と教育実践 「光を使った教材」は受講者の心を捉えやすく、自然科学への興味・関心を大きく引きつけるきっかけとなりやすい。そこで、光材料科学・光化学の最先端の研究成果を、初等・中等教育、あるいは大学の初年次教育教材として活用する。開発した教材は、科学教室や教材作り教室などの機会を設けて実践する。</p>	<p>(自己評価) A 小学生を対象として、身近な発光材料を例示するとともに、我々が新規開発した希土類発光材料を示すことで、先端科学に対する関心・興味を引きだした。まず、外部資金を得て大学院生とともに台湾へ渡航し、中国語も使用しながら現地の小学校で理科の特別授業を行った。次に、島根大学教育学部に近隣の小学生を集めた特別授業において、同様に発光材料の実演を行い科学・技術への関心を深めさせた。 このように、島根地域の初等教育の進展に貢献するとともに、教師を目指す本学大学院生に海外での理科授業実践を体験させるなど、所期以上の成果を得た。</p>

(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ください。)

●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

このプロジェクト全体を通じた主要な成果は以下の通りである。①安定に存在する希土類元素 16 種類のすべてについて、ナノ構造体を創製した。②光学的に透明であり、発光ナノホストとして使用できる有機ナノゲルを合成した。③希土類-有機ハイブリッド集光アンテナを設計し、有機ナノゲルに実装することでナノスケール配列、およびカラーチューニングを行った。④小学生を対象とし、発光材料を題材に用いた理科の特別授業を本学と海外(台湾)の両方にて実施し、島根地域の教育振興とともに本学大学院生の国際教育・国際理解を深めた。

以上の成果から、当プロジェクトは当初目的を達成したものと考えている。

●各グループ間またはメンバーとの連携状況

頻繁に(週に1回程度)研究進捗の打合せを行い、メンバー間の緊密な連携を維持した。加えて、本学プロジェクト推進機構に属する他の研究者とも定期的に連絡を取り合うことで、本学が推進している他の研究プロジェクトとの更なる連携の素地を養った。

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)	6
学会発表(総件数)	25 (うち国際会議招待講演2, 国内会議招待講演2)
特許出願(総件数)	0

【内訳】

●論文(プロジェクトリーダーによるもの)

- [1]. K. Nishiyama, K. Takata, K. Watanabe, and H. Shigematsu, "Solvation Dynamics of Coumarin 153 Embedded in AOT + Phenol Organogels Studied by Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy", Chem. Phys. Lett., (2012). 印刷中.
- [2]. K. Nishiyama, Y. Watanabe, N. Yoshida, and F. Hirata, "Solvent Effects on Electronic Structures of Coumarin 153: Parallel Studies by Means of Spectroscopy and RISM-SCF Calculations", J. Phys. Soc. Jpn. Suppl., (2012), 印刷中.
- [3]. Y. Kawashima, S. Yamamoto, T. Sakata, H. Nakano, K. Nishiyama, and R. Akiyama, "Solvent Effect on the Fluorescence Spectra of Coumarin 120 in Water: A Combined Quantum Mechanical and Molecular Mechanical Study", J. Phys. Soc. Jpn. Suppl., (2012). 印刷中.
- [4]. 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, **414**, 195-200, (2011).

●学会発表(プロジェクトリーダーが行った招待講演のみを記載)

- [1]. K. Nishiyama, "Synthesis of photo-functional nanomaterials by self-assembly: from rare-earth nanorods to gels", at "Japan-Taiwan Joint Workshop: Future Perspective on NanoBio Science Pioneered by Light", National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan, 2011年10月。(国際会議招待講演)
- [2]. K. Nishiyama and T. Harada, "Nano-scaled design of organogels and rods being applicable to hosts of rare-earth emitting devices", at "The International Conference on Statistical Mechanics of Liquids: From Water to Biomolecules", Institute for Molecular Science, Okazaki, Japan, 2012年2月。(国際会議招待講演)
- [3]. 西山 桂, 「希土類-有機複合型集光アンテナをナノ空間で配列したハードおよびソフト発光材料の開発」, 青山学院大学理工学会研究会(化学・生命科学分科会), 青山学院大学理工学部, 2011年7月。(招待講演)
- [4]. 西山 桂, 「スペクトルの1次および2次のモーメントの緩和: 実験結果の解釈と理論研究への展開」, 研究会「液体・溶液の微視的構造からダイナミクスまで ~最近の研究結果から見えてくるもの~」, 愛媛大学理学部, 2011年11月。(招待講演)

●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
(2) 科研費以外の外部資金	受託研究	1	1,700
	共同研究	4	731
	寄附金・助成金	0	0
	合計	5	2,431

(注1) 海外渡航旅費を実費支給。一覧内訳[

【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「希土類-有機ハイブリッド集光アンテナをナノ空間配列したハードおよびソフト発光材料の開発」、科学技術振興機構(JST) 研究成果展開事業 研究成果展開支援プログラム探索タイプ (A-STEP)、(西山 桂), 1,700 千円(間接経費含む)
- 協力研究「発光スペクトルに対する溶媒効果の分子論: RISM-SCF 理論と分光実験との併用」、分子科学研究所協力研究, 平成23年度前期, 西山 桂, 335.9 千円
- 協力研究「発光スペクトルに対する溶媒効果の分子論: RISM-SCF 理論と分光実験との併用」、分子科学研究所協力研究, 平成23年度後期, 西山 桂, 395.9 千円
- 協力研究「有機-希土類ハイブリッド薄膜発光体の基礎物性測定と発光体実装プロセスの最適化」、文部科学省先端研究施設共用イノベーション創出事業, 西山 桂。(機器使用のための旅費を実費支給)
- 共同研究「レアアースをナノ空間制御したレーザー発光体の開発と先端ナノ材料の初等中等理科教材への展開」、財団法人交流協会 若手研究者交流事業, 西山 桂。(西山及び教育学研究科大学院生の台湾渡航費を実費支給。下記⑧参照)

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)

【シンポジウム開催及び大学院生の国際教育】

財団法人交流協会による「若手研究者交流事業 Summer Visiting Program」に採択され、西山が教育学研究科の大学院生3名とともに台湾を訪問した。概要は以下の通りである。

研究課題：レアアースをナノ空間制御したレーザー発光体の開発と先端ナノ材料の初等中等理科教材への展開

派遣日程：平成23年10月2日(日)～10月8日(土)

研究受入機関：国立交通大学・国立清華大学・新北市板橋区重慶国民小学

研究目的：この事業の目的は以下の2点である。

- レアアース(希土類)発光体を、ナノ空間で同じ方向に揃えて並べることによって、「強く光る」「カラフルに光る」レーザー媒質を開発する。
- 先端ナノ材料を、初等・中等教育における理科教材として展開する。

このうち国立交通大学では、「Japan-Taiwan Joint Workshop: Future Perspective on NanoBio Science Pioneered by Light」の題目で日台国際ワークショップを開催し、ナノバイオ科学についての討論を行った。また新北市立重慶国民小学では「肉眼看不到的光」と題して、中国語を用いながら理科の特別授業を行った。光科学を通して台湾の児童に先端科学技術に対して関心を持たせたとともに、国際授業体験を通じて本学大学院生の国際理解を深めさせた。必要な渡航費・滞在費は、財団法人交流協会が負担した。

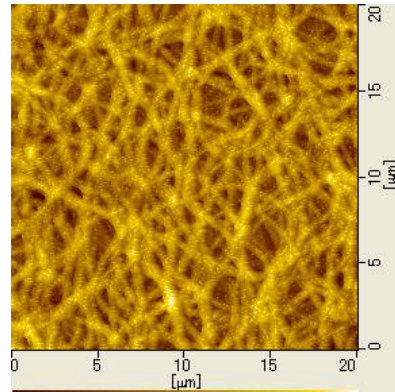
萌芽研究部門 研究成果

5 μm



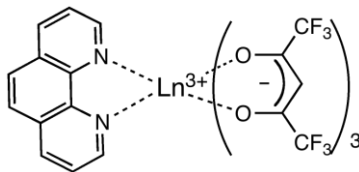
Y₂O₃ ナノロッド

リーダー: 教育学研究科 西山 桂

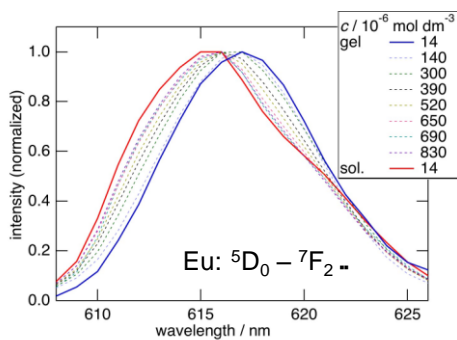


AOT / *p*-CIPh / *m*-キシレンゲル

希土類ナノロッド
ハード・ナノホスト材料



紫外線励起-可視光発光
集光アンテナをナノ配列



発光アンテナの濃度効果

発光物性の精密測定
新規材料設計

有機ナノゲル
ソフト・ナノホスト材料



左: Tb(III), 右: Eu(III)

有機ナノゲルへの実装
カラーチューニング

教育・社会貢献と今後の展開

教育・社会貢献



ナノ発光材料化学に関する
日台国際ワークショップを開催



台湾の小学校にて
理科の特別授業を実施

本研究の成果を元に、(財)交流協会による旅費等助成

今後の研究・事業展開

- ◎ **発光カラーチューニングの精密化**
青～緑～黄～橙～赤と色調を自在に変化
- ◎ **レーザー発振媒質への展開**
マイクロレーザーキャビティへの実装
増幅された自然放射(ASE)の計測
- ◎ **研究の一層の組織化・大型外部資金の申請**
科研・JST・財団等
- ◎ **教育・教材への還元、産学連携による地域貢献**