

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	振動分光法およびナノ力学測定を用いた材料表面における有機・生体分子の局所吸着挙動に関する研究
Title(English)	Local Behavior of Organic and Biological Molecules at Solid Surfaces Investigated by Vibrational and Nanomechanical Spectroscopy
著者(和文)	小口真弘
Author(English)	Masahiro Oguchi
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第10095号, 授与年月日:2016年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:林 智広,原 正彦,北村 房男,松下 伸広,早澤 紀彦
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10095号, Conferred date:2016/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質電子化学	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested	博士 (理学) Doctor of
学生氏名： Student's Name	小口 真弘		指導教員 (主)： Academic Advisor(main)	林 智広 准教授
			指導教員 (副)： Academic Advisor(sub)	原 正彦 教授

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「**Local Behavior of Organic and Biological Molecules at Solid Surfaces Investigated by Vibrational and Nanomechanical Spectroscopy**」と題し、材料表面における有機・生体分子の局所吸着挙動を振動分光法およびナノ力学測定を用いて研究を行い、その成果をまとめたものであり、英語で記述されている。

Chapter 1 General Introduction. 本章では、振動分光法とナノ力学測定の概要および有機・生体分子測定における応用、本論文の概略について記述している。

Chapter 2 Principles and Theory of Vibrational and Nanomechanical Spectroscopy. 本章では、本研究で用いられている測定手法の理論について述べている。振動分光法としては、ラマン効果の理論および表面増強ラマン散乱分光法 (SERS)、先端増強ラマン散乱分光法 (TERS) の増強メカニズムに関して記述している。また TERS では、本研究において特徴的な光学配置についても解説している。ナノ力学測定では、原子間力顕微鏡 (AFM) を利用したナノ力学測定の原理について述べている。

Chapter 3 Optical Setup and Technical Aspects for Vibrational and Nanomechanical Spectroscopy. 本章では、本研究で構築した光学系や測定に関する技術的な点について記述している。振動分光法としては、真空蒸着法を利用した金属探針の作製や探針先端と基板間で効果的に局在プラズモン共鳴を誘起するための最適な入射レーザーの偏光方向について、時間領域差分法 (FDTD) や Mathematica を用いた計算によって示している。また、TERS で重要となる探針先端を集光したレーザースポットの中心に合わせるための、ピエゾステージスキャナーとロックインアンプを組み合わせた光学アライメントについても記述している。

Chapter 4 Surface-Enhanced Raman Spectroscopy: Adsorption State Analysis of Thiol and Isocyanide Derivatives on Gold Surfaces. 本章では、1-pentyl isocyanide (PIC) と benzyl isocyanide (BIC) の金基板表面に対する吸着状態と脱離過程を自己組織化単分子膜 (SAM) を作製して、昇温脱離分光法 (TDS) と SERS を利用して測定・解析を行っている。TDS の結果から、isocyanide は金基板上で物理吸着と 2 種類の化学吸着状態 (atop および adatom 吸着) をとることと、SERS の結果から、2 つ目の化学吸着状態 (adatom 吸着) は基板の加熱によってより安定な吸着状態に遷移した結果であることが明らかとなった。またこれらの結果は、密度汎関数理論 (DFT) 計算によっても裏付けられた。さらに、TDS と SERS を用いた実験の知見をもとに、加熱を行いながら SAM を作製することで、熱安定性の高い adatom 吸着のみからなる SAM を作製することにも成功している。

Chapter 5 Tip-Enhanced Raman Spectroscopy: Development of a Light-transmittable Ultrasmooth Gold Substrate. 本章では、背面照射型のギャップモード TERS 装置で使用可能な光透過性の高い平坦な金基板について測定・解析を行っている。基板はゲルマニウムを 1 nm を金 10 nm とガラス基板の間に真空蒸着することで作製した。基板は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて表面のモルフォロジー評価を行い、暗視野散乱分光法と吸光光度法によって光学的な評価を行った。ギャップモード TERS 測定では、探針先端と金基板表面間に存在するチオフェノール分子からの TERS シグナルを選択的に取得することに成功している。

Chapter 6 Nanomechanical Spectroscopy: Quantitative Evaluation of Peptide-Material Interactions. 本章では、材料認識ペプチド (金結合ペプチド (GBP)) と様々な無機材料表面 (Au, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃) との相互作用をナノ力学測定と速度論的な解析手法を用いることで定量的に解析を行い、分子認識メカニズムの解明を行っている。本解析手法の動的力分光法 (DFS) と比較した際の特徴は、1 分子測定を行う必要がないため、探針に化学修飾する分子の数を最適化する必要がないことや測定回数を 1 桁程度減らせるため、解析が容易であることが挙げられる。

Chapter 7 Summary and Outlook. 本章では本論文を総括し、将来的な研究の展望について述べている。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1 copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ (T2R2) にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	物質電子化学	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (理学)
学生氏名 : Student's Name	小口 真弘		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	林 智広 准教授
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	原 正彦 教授

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis deals with the analyses of organic and biological molecules at solid surfaces by vibrational and nanomechanical spectroscopy.

In Chapter 1, an overview of vibrational spectroscopy and nanomechanical spectroscopy was presented. Advantages and applications of each spectroscopic technique were discussed.

In Chapter 2, Raman spectroscopy concepts, from the basic principles of Raman effect to surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) and tip-enhanced Raman spectroscopy (TERS), are described theoretically. Finally, nanomechanical spectroscopy that provides different information compared with vibrational spectroscopy using surface probe microscopy in TERS setup is introduced.

In Chapter 3, experimental aspects of vibrational spectroscopy and nanomechanical spectroscopy are described. Technical details of the optical setup, fabrication of TERS probes and molecular functionalization of AFM probes for nanomechanical spectroscopy are presented.

In Chapter 4, the adsorption states and the desorption process of 1-pentyl isocyanide (PIC) and benzyl isocyanide (BIC) molecules on single crystal Au(111) and rough polycrystalline Au substrates were studied via thermal desorption spectroscopy, and SERS. The PIC and BIC SAMs that were prepared via heating formed a strong covalent bond with the Au substrate's adatom site.

Chapter 5 is the investigation of an ultrasmooth Au film for gap-mode TERS. A mechanically stable, light-transmittable and ultrasmooth Au substrate for gap-mode TERS spectroscopy was fabricated by introducing a germanium wetting layer.

Chapter 6 is the investigation of peptide-material interactions by a force mapping method. The affinity between a gold binding peptide (GBP) and various oxide materials with several probes each presenting a different number of molecules on the probe apex through statistical analysis of the adhesion force and probability based on AFM measurements conducted at varying probe-surface contact times are discussed. The standardization afforded by our approach can lead to more accurate and robust measurement of the binding affinity of peptides and other biomacromolecules to solid supports.

Chapter 7 summarizes this PhD thesis and concludes with future perspectives. In this thesis, the platform for TERS and nanomechanical spectroscopy has been established through the development an optical setup and a ultrasmooth light-transmittable Au film.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意 : 論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).