

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

氏 名 レ ハク ホウ ヌ ー

本論文は、拡張ナノ空間 ( $10^1$ - $10^2$ nm) における光学的手法の創成に関する。近年、マイクロ化学の領域が拡張ナノ化学へと大きく展開している。分子とバルク凝縮相をつなぐ拡張ナノ空間における溶液物性の基礎科学や、拡張ナノ空間のユニークな特性を利用したデバイス工学など、マイクロ空間とは質的に異なる新しい学術領域が形成されつつある。これら学術研究のためには検出法、加工法、流体制御法などの基盤技術が必要であり、特に光学的手法は基盤技術の中で非常に重要である。しかし、これまで開拓された空間は  $10^2$ nm スケールにとどまっており、 $10^1$ nm は未開拓であった。それは、 $10^1$ nm 空間は波長よりも桁で小さい空間であり、検出法の検出領域をあらわす共焦点長 ( $10^2$ nm) や光化学反応の空間分解能を決める回折限界 ( $10^2$ nm) よりも小さく、従来の伝搬光を用いた光学手法は適さないためである。そこで、本研究では、伝搬光を活用するための新しいマイクロ化学チップを考案するとともに、さらに非伝搬光である近接場光を導入することで、 $10^1$ nm の拡張ナノ空間に対して新しい光学手法を創成することを目的として、以下のような章構成とした。

第 1 章 研究の背景と目的

第 2 章  $10^1$ nm 空間における微分干渉熱レンズ顕微鏡の実現

第 3 章 近接場光と微分干渉熱レンズ顕微鏡を用いた紫外吸収物質の可視光検出

第 4 章 近接場光を用いた新しい光化学プロセスの構築と部分修飾への応用

第 5 章 まとめ

以下、各章について簡単に説明する。

第 1 章ではマイクロ化学の歴史的経緯を述べるとともに、新しい学術領域として注目されている拡張ナノ化学の背景について述べた。最初に、波長と同等のスケールであり従来の伝搬光が適用可能な  $10^2$ nm の拡張ナノ空間における光学手法開発、溶液物性研究およびデバイス研究の現状を最初にまとめた。その後、 $10^1$ nm 空間における光学原理の差異および光学的手法としての課題を明らかにして、本研究の目的を述べた。

第 2 章では、微分干渉熱レンズ顕微鏡において、共焦点長と同スケールである  $10^2$ nm 空間では問題とならなかったガラス基板の熱的・光学的な影響を明らかにした。次に、基板の影響を低減する新しい構造のマイクロチップを開発して、 $10^1$ nm での非蛍光性分子の検出をはじめて実現した。検出体積は 25aL、検出下限は zmol であり、従来の吸光度法が対象と

した 1cm の空間と比べて百万倍も小さな空間において非常に優れた検出性能を実現した。

第 3 章では、近接場光の性質である波長のブルーシフトを利用することで、可視光で紫外吸収物質の検出を実現した。拡張ナノ流路内にトップダウン加工によりナノ構造体を作製して、可視光を照射してナノ構造体周りに近接場光を発生させた。この近接場光がブルーシフトにより紫外光として振る舞うことを利用して、紫外吸収物質であるタンパク質の吸収を誘起して微分干渉熱レンズ顕微鏡により検出した。その結果、 $10^1\text{nm}$  の拡張ナノ空間において、 $240\text{nm}$  の吸収を有するタンパク質を  $405\text{nm}$  の可視光励起で検出でき、検出限界 220 分子が得られ従来の非蛍光性分子検出と比べ桁違いの性能を実現した。吸収ピーク以外の波長で光励起するという従来の常識とは全く異なる光励起プロセスであり、今後新しい分光法へ展開すると期待される。また、実用的な光源のない紫外領域の検出を可視光で可能にしたことは、拡張ナノデバイス実用化の意味でも非常に大きい。

第 4 章では、酸化チタンのナノ構造体と近接場光のブルーシフトを利用することで、酸化チタンを  $488\text{nm}$  で励起してナノ構造体部分だけ光化学反応を誘起する新しい光部分修飾法を開発した。ナノ構造体のサイズと光強度を調整することで最小  $40\text{nm}$  の部分修飾を実現した。従来の光学手法の限界（回折限界  $500\text{nm}$ ）を超え、 $10^1\text{nm}$  に適用可能な光化学プロセスをはじめて実現した。最後に、この触媒活性を可視光の水分解へと応用した。

第 5 章では全体を統括した。本研究では、光学原理が異なりこれまで未開拓であった  $10^1\text{nm}$  の拡張ナノ空間に対して光学的手法をはじめて創成した。今後  $10^1\text{nm}$  スケールで大きく発現する拡張ナノ空間の溶液物性の基礎科学や、これらの特性を用いた分析・エネルギーデバイスなどの  $10^1\text{nm}$  のデバイス工学への展開が期待される。

以上、新しい方法論を創成してマイクロ・ナノ化学に大きく貢献した本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。