



Title	Plasmon-induced photoelectrochemical biosensors using gold nanostructured titanium dioxide photoelectrodes [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	郭, 景春
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(情報科学)
Dissertation Number	甲第12943号
Issue Date	2017-12-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/68110
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Guo_Jingchun_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (情報科学)

氏名 郭 景春

審査担当者 主 査 教 授 三澤 弘明

副 査 教 授 橋本 守

副 査 教 授 笹木 敬司

副 査 准教授 上野 貢生

学位論文題名

Plasmon-induced photoelectrochemical biosensors using gold nanostructured titanium dioxide photoelectrodes

(金ナノ構造担持酸化チタン電極を用いた光電気化学バイオセンサー)

金属ナノ微粒子に光が入射すると局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) が誘起され、呈色を示すとともに、入射光電場強度の数桁倍に及ぶ光電場増強効果が得られる。この光電場増強効果は、表面増強ラマン散乱 (SERS) や蛍光増強などを誘起し、高感度なバイオセンサーへの応用が期待されている。特に、金属ナノ微粒子が数ナノメートルの間隙で近接した場合は、光電場増強効果が $\sim 10^5$ 倍にも達するため単一分子の SERS に応用された。一方、LSPR の分光特性は金属ナノ微粒子のサイズや形状だけではなく、周囲の誘電率に大きく依存し、金属ナノ微粒子表面に吸着した分子を LSPR スペクトルの波長シフトにより検出するバイオセンサーも開発されている。しかし、LSPR バイオセンサーは簡便で実用性が高いが、感度が低いという欠点を有する。一方、SERS や蛍光増強は高感度であるが、レーザーや分光器などにより装置が大型化するため、高感度でコンパクトなプラズモンバイオセンサーの開発が求められている。

そのような背景から、著者はプラズモン誘起光電変換を利用した光電気化学バイオセンサーの開発に着目した。金ナノ微粒子を酸化チタン電極上に配置し、電解質水溶液中で光電気化学測定を行うと、LSPR 波長において光電流が観測される。これは、LSPR によって金の電子が励起され、酸化チタンの電子伝導帯に注入されるとともに、正孔が水分子を酸化するためである。重要なのは、光電流の作用スペクトルは LSPR スペクトルと良く一致するため、周囲の誘電率変化を光電流の作用スペクトルの波長シフトとして検出でき、よりコンパクトな光電気化学バイオセンサーを構築できると期待される。しかし、LSPR の波長シフトを原理として利用しているため感度が低い。この欠点を克服するため、著者は金ナノ微粒子を担持したタンパク質を用いて、酸化チタン側の金ナノ微粒子に吸着させたレセプターと反応させ、金ナノ微粒子間の近接場相互作用により光電流の増幅を図る概念を提案し、高感度な光電気化学バイオセンサーを開発する研究成果を挙げた。

近接場相互作用によって光電流が増幅される現象は仮説であり、検証する必要がある。著者は、光電流の作用スペクトルの形状が近接場スペクトルの形状と一致すれば、仮説を証明できると考えた。しかし、光電流の作用スペクトルのピークが単一の場合は、近接場スペクトルの形状と一致しても、スペクトル強度が異なる場合もあるため、近接場相互作用による光電流の増幅を証明するには不十分である。複数のピークを有する光電流の作用スペクトルが得られれば、各ピーク強度の比が変化した場合に近接場スペクトルの強度比と比較し議論可能となる。近接場相互作用によって

近接場スペクトルが複数のピークを示し、且つピーク強度の比を自在に制御できる系として、著者は LSPR と光学モードの強結合系に着目した。特に、金ナノグレーティング構造は、金ナノ構造の LSPR とグレーティングモードが強い近接場相互作用により強結合を示すことが知られており、著者は本系の光電気化学特性を測定することで、近接場相互作用が光電流に反映されるかどうかを検討した。本研究において著者が工夫した点は、金ナノグレーティング構造は光散乱による損失が大きく、光電流の内部量子収率のアクションスペクトルを導出することによって近接場スペクトルとの形状の相違を議論した点である。実際に、ピーク強度の比を変化させても、光電流の内部量子収率のスペクトル形状は、電磁シミュレーションによって得られた近接場スペクトルと良く一致し、近接場相互作用による光電流の増幅を検証することに成功した。

さらに、著者は近接場相互作用による光電気化学バイオセンサーの高感度化を試みた。金ナノ微粒子を担持した酸化チタン光電極に、ビオチンを修飾し、ストレプトアビジンを担持した金ナノ粒子と反応させ、光電流の作用スペクトルの変化を測定したところ、金ナノ微粒子同士の近接場相互作用により光電流が増加し、高感度化を実現した。また、in-situ 計測が可能であることから、反応速度定数、および結合定数を導出することに成功した。得られた結合定数は、報告されている光学的な方法で求められた値とほぼ良い一致を示したことから、構築した光電気化学バイオセンサーが正常に動作していることを確認した。

これを要するに、著者は近接場相互作用によって光電流が増幅される現象を光電流と近接場スペクトルの形状を比較することにより検証し、高感度なプラズモン光電気化学バイオセンサーの開発に繋がる研究成果を挙げた。これらの成果は、全く新しい原理で動作する光電気化学バイオセンサーを構築するものであり、当該研究分野の進展に大きく貢献した。よって著者は、北海道大学博士 (情報科学) の学位を授与される資格のあるものと認める。