

Title	第二高調波発生顕微鏡による多糖類サクランの自己組織化構造の研究
Author(s)	PHAN, DINH THANG
Citation	
Issue Date	2023-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/18438
Rights	
Description	Supervisor:水谷 五郎, 先端科学技術研究科, 博士

氏名	PHAN, Thang Dinh		
学位の種類	博士 (マテリアルサイエンス)		
学位記番号	博材第 562 号		
学位授与年月日	令和 5 年 3 月 24 日		
論文題目	Study of self-assembled structure of polysaccharide sacran using second harmonic generation microscopy		
論文審査委員	水谷 五郎	北陸先端科学技術大学院大学	教授
	金子 達雄	同	教授
	筒井 秀和	同	准教授
	桶 葭 興資	同	准教授
	宮内 良広	防衛大学校	准教授

論文の内容の要旨

The polysaccharide sacran is a supramolecular structure with many interesting natural properties such as super absorption of water, efficient adsorption of metal ions, and especially nonlinear optical susceptibility to the manifestations extraordinary strange. Moreover, the sacran molecule is a living molecule, its structure in an aqueous solution can change unpredictably due to its ability to self-assemble depending on the surrounding environment and solution concentration. This is really a big challenge for studying the structure using its nonlinear optical response. In this study, I have presented crucial research results from sonicated sacran molecules from initial 0.5 wt% sacran solutions with the methodology: combining SEM, EDX-SEM measurements, and SFG spectroscopy with SHG microscopy for the SHG-active sacran aggregates identified in sacran cast film made from ultrasonicated sacran solutions. The dissertation includes four chapters with the content:

Chapter 1: This chapter aims to give a brief overview of the theory of nonlinear optics and some most famous nonlinear optical effects commonly used in current research: sum- and difference frequency generation (S/DFG), second-harmonic generation (SHG), third-harmonic generation (THG), and coherent Raman scattering (CRS). Introduction to the background of surface second-harmonic generation (SSHG) and the SHG microscopy method used in this study of sacran molecular structure. Briefly summarize the sacran polysaccharide material used in this study and its crucial properties and raise the purpose and motivation for carrying out this study.

Chapter 2: This chapter includes an introduction to the laser system, the detector and receiver, the experimental setup of the SHG microscope, and the result of the SHG observational study that includes (i) power dependence of second-harmonic generation signal generated from sacran aggregates, (ii) polarization dependence of second-harmonic generation active sacran aggregates, (iii) nonlinear optical behavior and scavenging ability of sacran molecules, and conclusions.

Chapter 3: This section includes the combined experimental setup between SHG microscopy, SEM, EDX-SEM, and SFG spectroscopy. The results include SEM images and chemical element analysis maps of SHG-active sacran

aggregates using EDX-SEM measurement and the SFG spectra of sacran cast film with very dense SHG spot distribution. In this chapter, I also pointed out the characterization of the SHG-sacran aggregates and modeled the structure of SHG-active sacran aggregates on the microscale.

Chapter 4 is a general conclusion about this study.

This study has added many points of insight into the sacran molecule whose SHG activity and nonlinear optical response at specific conditions depending on ultrasonication time and metal ion adsorption. I also first observed the SFG spectra of sacran molecules that can pave a new approach to studying this biomaterial.

I tentatively modeled the structure of the SHG-active sacran aggregates with positively charged sacran chains in the center of the SHG spot and aligned around by negatively charged sacran. On the other hand, water molecules are stored and well-aligned in the SHG-active sacran aggregates. Hence the hexagonal shape might come from an ice crystalline morphology like that of snow.

Keywords: Sacran, Second-harmonic generation (SHG) microscopy, Sum-frequency generation (SFG) spectroscopy, Scanning electron microscope (SEM), Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)

論文審査の結果の要旨

本論文では、フェムト秒レーザーを用いた非走査型の光第二高調波顕微鏡 (SHG 顕微鏡) および光和周波 (SFG) 分光装置などを用いて、新規機能性物質サクランの二次的非線形光学的性質を詳細に調べ、その発現機構について新たな発見を報告している。

二次の光高調波発生 (Second Harmonic Generation, SHG) は非線形光学現象の一つである。物質に光をあてると、反転対称性が破れた構造で、もとの光の周波数が 2 倍に変わる。反転対称性の物質 (ランダムな配向) に対して SHG は禁制である。逆に反転対称性を持たない物質 (配向または分極したキラルな分子) に対して SHG は許容となる。この性質を利用した二次の光高調波顕微鏡 (SHG 顕微鏡) では、そのような試料の部分が選択的に観察できる。

サクラン (植物の起源とされる藍藻の一種類であるスイゼンジノリにおける細胞外マトリックスから抽出した多糖類高分子) 中では SHG が 10-20 μm の大きさのまばらなスポット形状で観測され、サクラン水溶液に電圧を加えた上で乾燥させて作った膜では、陰極の周りに SHG を強く発生させる成分が集積することなどの性質はすでにわかっていた。本論文では、サクラン水溶液を超音波処理して分子量を小さくした結果、キャスト膜中の SHG 活性なスポットの数が劇的に増加することを見出した。増加した SHG スポットが密集している試料の部分を SFG 分析し、サクランの SFG スペクトルを初めて得た。その結果、サクランキャスト膜は配向した水分子を含んでおり、またキャスト膜を真空中に保持するとこの水分子は除去されることを見出した。さらに SEM 観察するとこの SHG 光を発する粒子は六角形をしており、その形は結晶化した水の影響であると推察した。またエネルギー分散型 X 線分析 (EDS) 観察によって、この粒子の中には Ca イオンが多く含まれていることがわかり、凝集の一因であることが推察された。これらの知見から本論文は SHG 活性なサクランの凝集粒子のモデルを提案した。

本論文では SHG 活性な粒子の水溶液内での輸送現象についても調べた。キャスト膜が乾くといわゆるコーヒーリングパターンを形成するが、白色光で見たパターンと SHG 像で見たパターンが異なることを見出した。このことは乾燥過程のサクラン水溶液中で発生する粒子と、その中での SHG 活性な粒子の輸送現象は異なることを示唆している。推察の結果、多くの粒子は水溶液バルク中を移動することに対し、SHG 活性なサクラン凝集粒子は溶液表面を移動するという結果を得た。

以上より、SHG 顕微鏡、SFG 分光装置、SEM 装置、EDX 装置を利用して、サクランキャスト膜における二次的非線形光学物性について、いままで知られていなかった新たな構造や性質を発見した。それらの発見から、反転対称性の破れを観察する二次的非線形光学顕微鏡に広い応用可能性があることを示したものであり、学術的に貢献するところが大きい。よって博士 (マテリアルサイエンス) の学位論文として十分価値を有するものと認める。