DNAの自己組織化で無反射材料の作成に挑戦

—リング共振器の分割から検討

メタマテリアルは物性面の新奇性だけでなく、実用化すればインパクトが大きいことから注目を集めている分野だ。とくに2006年に実際にマイクロ波領域でメタマテリアルが作られて以来、大きな盛り上がりを見せている。

理化学研究所の田中拓男准主任研究員

メタマテリアルとは、人工的な微細構造によって自然界にはない電磁応答をもたせた材料のことである。負の屈折率を持つ材料が代表的であり、波長以下の解像度をもつレンズ、中にある物体を見えなくするクローキングデバイスなど、通常ではありえない実用機能が期待できることもあって注目されている研究分野である。

光と物質の相互作用で重要なパラメータである屈折率は、比誘電率εと比透磁率μを使って$n=\sqrt{\varepsilon}\sqrt{\mu}$とあらわされる。可視光領域において自然界の材料の$\varepsilon$は−12～7程度の範囲である。一方$\mu$は1、つまりすべての材料は光と磁気的相互作用を起こさない。だがこれらの値を人工的に変えることができれば、従来にはない特徴を持つ材料を作ることが可能になると考えられる。

理化学研究所 准主任研究員 田中メタマテリアル研究室の田中拓男氏は2006年に、μ=1でない材料を作ることにより、無反射材料が作成可能であることを示した。通常異なった媒質の境界では必ず反射が起こる。ただしブリュースター角においてp偏光の光のみが無反射で媒質の境界を透過することが知られている。s偏光では透過は起きないが、これは電磁気学的に解くと2つの媒質のμが等しい1の値を取ることによる。だが少なくとも一方のμを変えることができれば、sとp偏光のどちらにおいても透過する材料を作ることができるという。このような材料が実現すれば、光ファイバなどの接続部分の反射によるロスをなくすといったことが可能になると考えられる。

理論の確立は1967年

負の屈折率について電磁気学的に論じたものとしては1967年のロシアのヴィクトル・ベセラゴ氏の論文が有名だが、大きな注目を集めるようになったのは2000年ごろである。当時ジョン・ペンドリー氏らが負の屈折率を持つ平面板によって波長の分解能を超えるスーパーレンズを提案した。その後2006年にデビッド・R・スミス氏やペンドリー氏がマイクロ波領域で金属で負の誘電率を作ることに成功した。これらによりメタマテリアルがただ奇妙な性質をもつ物質というだけでなく、実用可能性を持ったテーマとして多くの研究者の注目を集めることになった。

理研の田中氏がメタマテリアルに興味を持ったきっかけも、2000年のスミス氏の論文だった。共焦点顕微鏡を研究していた田中氏は、理研で研究するにあたって基礎研究分野のテーマを探す中で、波長以下の分解能を得られるという同論文に興味を引かれたという。「目で見える顕微鏡の研究をしていたこともあり、これを可視光の領域で実現したいと思った」(田中氏)。

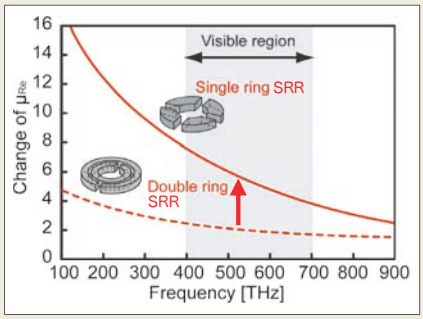

図1 メタマテリアルの微細構造の形状決定。可視光領域においては一重SRRを分割した形状の方が磁気的応答が大きくなる。

まず論文で示されていたSRR(split ring resonator)という構造を使い、マイクロ波で実現されていた、C型のSRR2つを入れ子にした形状について、数種類の金属で解析を行った。だが得られた結果は芳しくなかった。マイクロ波領域では高いμを示すものの、短波長になるにしたがって小さくなり、可視光領域では値の高いAgでも2程度にまで落ちていた。そこで形状を再検討したところ、光領域では一重のSSRで切れ込みを増やすとよいことが分かった(**図1**)。

2光子吸収還元法

続いて検討したのが微細加工の方法だ。メタマテリアルを作るためには、可視光に対して十分に小さい構造を3次

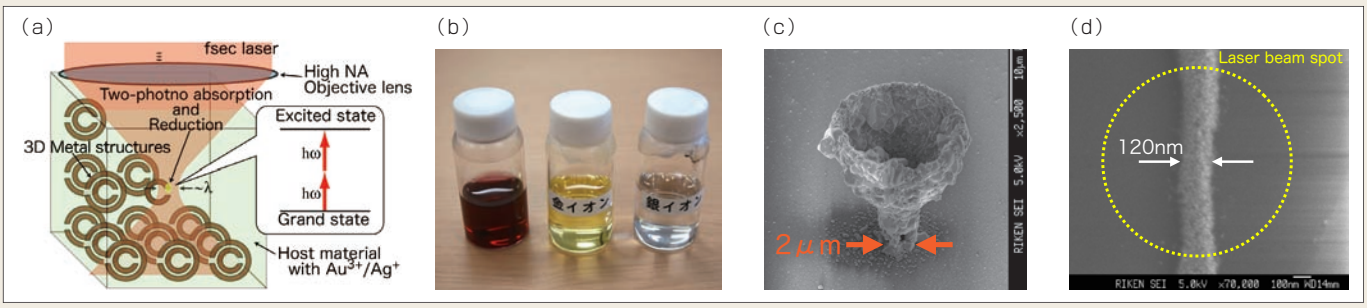

図2　(a)2光子吸収還元法の概略図。(b)還元に使うAuおよびAgイオン溶液(右2つ)とDNA自己組織化で使用するAuナノ粒子溶液(左)。(c)2光子吸収還元法によって形成したコップ。(d)幅800nmのビームで120nmの加工線幅を実現している。

元空間に大量に並べなければならない。リソグラフィやナノインプリントなどは微細加工が可能だが3次元の構造を作ることは難しい。そこで採用したのが2光子吸収現象を利用した溶液中の金属イオンの還元である。2光子吸収は、従来は1個の光子で励起されるところを、半分のエネルギー、つまり倍の波長の光子2個によって励起する現象だ。まれな現象だが、光をフェムト秒レーザによって時間的に、レンズによって空間的に圧縮した高密度の光を照射することによって、焦点を絞った場所だけを還元することができる。Agイオンであれば紫外線付近の波長で還元されるため、その2倍の波長の光を用いれば、焦点以外で還元が起きることはない。「あたかも光の鉛筆のように、焦点を動かすことによって自由に液体の中に金属を析出させることができる(**図2**)」(田中氏)。

これにより、初めてナノスケールで金属を立体的に作ることに成功した。レーザは波長800nm、約100フェムト秒のものを使用。集光点のサイズが800nmだが、界面活性剤を添加することで連鎖的に結晶化していくのを抑制し、ビームの回折限界を下回る幅120nmの線を描くことができる。しかしこの方法では、実際にメタマテリアルを作るには時間が掛かるという問題があった。

DNAの自己組織化を利用

そこで今、新たに田中氏が取り組んでいるのが、加工の手を加えなくても材料を混ぜるだけでできるような自己組織化の手法だ。田中氏の考察する一重リングSSRでは、リングの分割数が上がるほど比透磁率は増加する。そのためリングをたとえば16分割しても機能上は問題ない。一方直径20nm程度のAuのナノ粒子を16個円形に並べると、目的の構造である100nm程度のリングとおよそのサイズが一致する。つまり、ナノ粒子を何らかの方法で円形に並べればよいということになる。そこで登場するのが、DNAをAuナノ粒子に接続して、DNAの自己組織化を利用する方法だ。田中氏はまずリングの最小単位である3つの粒子をつなげることからスタートした。Auナノ粒子につくDNA、接続のためのDNA、サポート用DNAの3種類のDNAを作成し、まず三角形の各頂点となるための基本パーツを作成。それを混合して三角の形にAu粒子を組み立てることに成功した(**図3**)。さらにできた"リング"は分割されていなければならないが、間に隙間がきちんとあることも確認できた。

DNAを利用する場合はDNAが壊れない環境の維持や、リングにした後の固定も課題となる。今はリングの第1段階である三角形の形成に成功したばかりだ。「一刻も早く目に見えるメタマテリアルを作りたい」と田中氏は言う。光を自在に操るための挑戦は続いていく。今後の研究の展開に目が離せない。

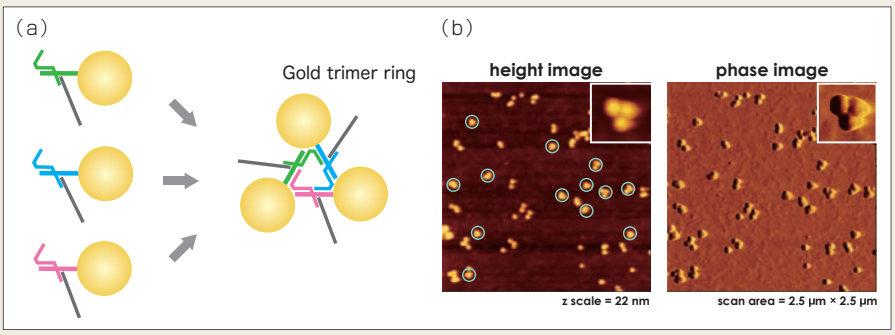

図3　(a)DNA自己組織化の概略図。(b)3つ結合したAuナノ粒子の原子間力顕微鏡写真。

訪問した研究室
理化学研究所 基幹研究所
田中メタマテリアル研究室

LFWJ