

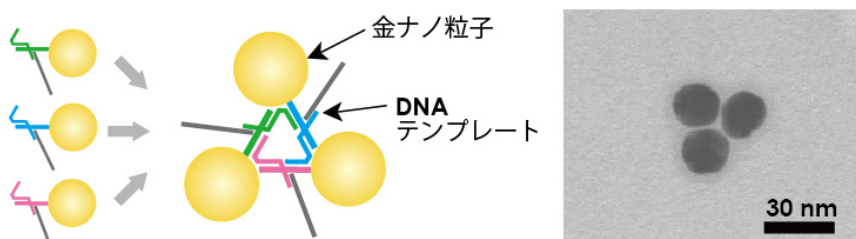
## <受賞報告>

研究項目 A02:計画研究才

「SPP5 Best Poster Paper Prize」

玉木（渡邊）亮子，田中拓男（理化学研究所）

「DNA テンプレート法による金ナノ粒子三量体リングの作製」（原題：Gold nanoparticle trimer ring fabricated via DNA-templating）と題したポスター発表が，去る 2011 年 5 月に行われた The 5th International Conference on Surface Plasmon Photonics (SPP5)において，Best Poster Paper Prize を受賞しました．金ナノ粒子の集合体に関する研究は，主にセンシングや表面増強ラマン分光の分野で注目されていますが，今回私たちは，メタマテリアル素子である分割リング共振器として金ナノ粒子三量体リング（**図 1**）を量産し，その成果が高い評価を受けました．

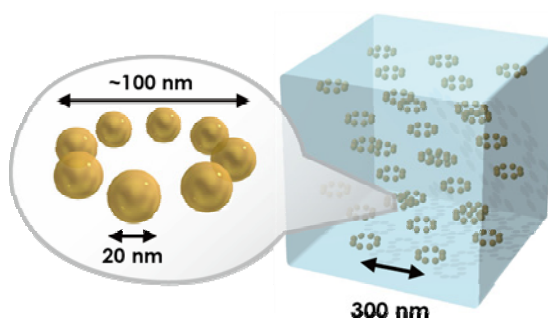


**図 1** DNA テンプレートによって自己組織化した金ナノ粒子三量体リングの模式図と、実際に作製された構造体の透過型電子顕微鏡像。金ナノ粒子リングは、メタマテリアル素子となる分割リング共振器の機能をもつと期待されている。

分割リング共振器は，電磁波の磁場の波と相互作用して比透磁率を制御するメタマテリアル素子として知られています．相互作用する電磁波の波長を短くし，可視光に応答するメタマテリアル素子を作るためには，100 ナノメートル以下の分割リング共振器を作製しなければなりません．これまで，分割リング共振器の作製にはトップダウン型のナノ加工技術が用いられてきましたが，100 ナノメートル以下のサイズは高性能な装置と高度な技術が求められるサイズです．私たちはこの問題を克服する 1 つの手段として，ボトムアップ型の作製手法によってメタマテリアル素子をつくることを考えました．金ナノ粒子は，数ナノから数十ナノメートルの範囲で，化学合成によって簡単に作製できます．私たちは，この化学的に合成された金ナノ粒子をメタマテリアル素子に応用することにしました．そこで，金ナノ粒子を利用して作ることができる分割リン

グ共振器はどのような形であるか検討しました。分割リング共振器の基本構造は、スリットをもった金属リングです。リングの大きさと、スリットの個数や大きさは分割リング共振器の特性を決めるパラメータとなります。このスリットの数を増やしていくと、ぶつ切りのリングとなります。このぶつ切りのリングですが、金ナノ粒子をリング状に配置した構造に似ていると思いませんか。私たちは、金ナノ粒子のリングが分割リング共振器として振る舞うと考えました。サイズについては先ほどもふれましたが、金ナノ粒子リングを可視光領域で動作するメタマテリアル素子とするためには、100 ナノメートルより小さい金ナノ粒子リングを作製する必要があります。それぞれの金ナノ粒子リングが互いに干渉しないように三次元に配置したとすると、なんと10兆個という膨大な数の金ナノ粒子リングを作製しても、たった1 cm<sup>3</sup>のメタマテリアルしか得ることができません(図2)。つまり、金ナノ粒子をリングに配置する手法も金ナノ粒子の化学合成と同じくらい量産性に優れた手法でなければなりません。

そこで私たちは、DNAの自己組織化に基づくDNAテンプレート法に着目しました。DNA鎖はチミン(T)、アデニン(A)、グアニン(G)、シトシン(C)の4つの塩基からなる配列をもちます。TはAと、GはCと自己組織的に水素結合します。例えば、TAGC、ATCGとAGTCという3本のDNA鎖があったとき、互いに相補的な塩基配列をもつTAGCとATCGが水素結合により二本鎖DNAを形成します。つまり、塩基配列のプログラムによって、思い通りの二本鎖DNA構造を作製することができます。この性質を使うと、複雑なナノ構造さえも作り出すことができ、そのナノ構造を他の材料に転写する手法がDNAテンプレート法です。私たちは、金ナノ粒子とDNAが結合した3種類のビルディングブロックを設計しました。3種類のビルディングブロックが互いに水素結合してリング状に自己組織化し、金ナノ粒子三量体リングが完成しました(図1)。



**図2** 可視域で動作する3次元メタマテリアルの模式図。メタマテリアル素子である金ナノ粒子のリングが互いに干渉しない距離を300 nmとして配置すると、1 cm<sup>3</sup>あたり10兆個のリングが必要となる。

私たちは、得られた金ナノ粒子三量体リングを、1 cm 角程度の石英基板表面に固定化することに成功しました。石英基板に固定化された金ナノ粒子三量体リングのナノ構造は、原子間力顕微鏡を用いて観察しました。基板への吸脱着過程における構造の破壊などの障害があるものの、基板表面には 45%の存在確率で三量体リングを確認することができました。この試料の透過スペクトルを測定しました (図 3)。三量体リングの透過スペクトルは、単量体のスペクトルと比較して、ピークの分裂、ブロード化、長波長シフトが見られました。これらの変化は、表面プラズモンのカップリングモードが増加し共振周波数が増加したこと、電子の振動できる距離が変化したことを示しています。金ナノ粒子三量体を構成する 3 つの粒子を取り巻く増強電場が互いに相互作用していることがわかりました。現在私たちは、光による磁場の波がリング平面をつらぬくときの透過スペクトルについて詳細に検討しています。数値計算によるシミュレーションと平行しながら実験で得られるスペクトルを解析することによって、分割リング共振器としての機能を明らかにできると期待しています。

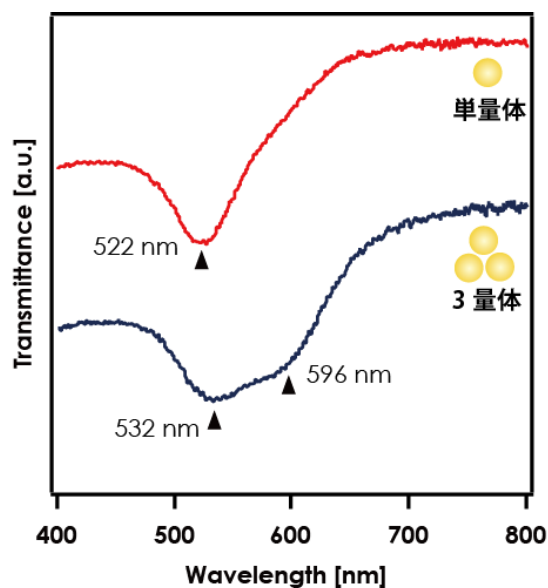


図 3 石英基板上に固定化した金ナノ粒子単量体と金ナノ粒子 3 量体の透過スペクトル。ピークの分裂、ブロード化、長波長シフトは、金ナノ粒子三量体ではモードが増加したこと、電子が振動できる距離が長くなったことを示している。つまり、粒子間のナノギャップを超えた相互作用が確認された。

