

共同利用研究ハイライト

固体における電子格子相互作用の直接観察

田中 慎一郎 大阪大学産業科学研究所 准教授

1. はじめに

電子格子相互作用とは、物質中で運動する電子が格子の集団振動（フォノン）によって散乱される現象である。この現象は、電気伝導、熱伝導、間接半導体のバンドギャップといった主要な性質の支配要因であるだけではなく、超伝導、ポーラロン形成、電荷密度波（CDW）転移など、多くの興味ある現象の原因ともなっており、その重要性は言うまでもない。しかし、これまでの分光学的な実験手法では、電子とフォノンのエネルギーや運動量を分解して観測することが難しかった。そこで我々は、電子格子相互作用の素過程を、エネルギーおよび運動量まで分解して観測することを目的として、分子研 UVSOR・BL7U においてグラファイトの角度分解光電子分光を測定したところ、世界で初めて観測に成功した<sup>[1]</sup>

ので、以下にその成果を紹介する。

2. アイデアと実験装置

アイデアとしてはごく単純である。価電子帯の電子がフォノンによって散乱された電子を角度分解光電子分光によって観察するだけのことである。しかし、言うは易いがこれまで同様の研究はなかった。今回成功したキーポイントは二つある。一つは、グラファイトという物質の性質である。この物質の構造は擬二次元的であり、フェルミレベルがK（H）点にあって、これは2次元的にはフェルミ「点」となる。つまり、フェルミレベル直下の電子の散乱を観測するとき、散乱前の電子の運動量は一意に定まることになる。もう一つは、BL7Uが高輝度高分解能・低エネルギー光のビームラインであることである。フォノンのエネルギーを分解

するためには10 meV以下のエネルギー分解能が必要であり、フォノン散乱という2次過程を十分な強度で測定するためには、真空準位よりもわずかに上にある固体の非占有状態が光励起の終状態と一致するときにおこる共鳴的な遷移を利用することが不可欠となる。

3. 結果と解釈

図1(a)は、グラファイト表面に垂直方向の光電子スペクトルの光エネルギー依存性を示している。光エネルギーによってスペクトルが大きく変化していることが分かる。図1(b)は、典型的な結果を金薄膜と比較したものである。特定の光エネルギーで、ステップ構造が明確に観察されている。電子の結合エネルギーで微分して、ステップをピークに変換したものが図1(c)である。金薄膜ではフェルミエッジ（結合エネルギー

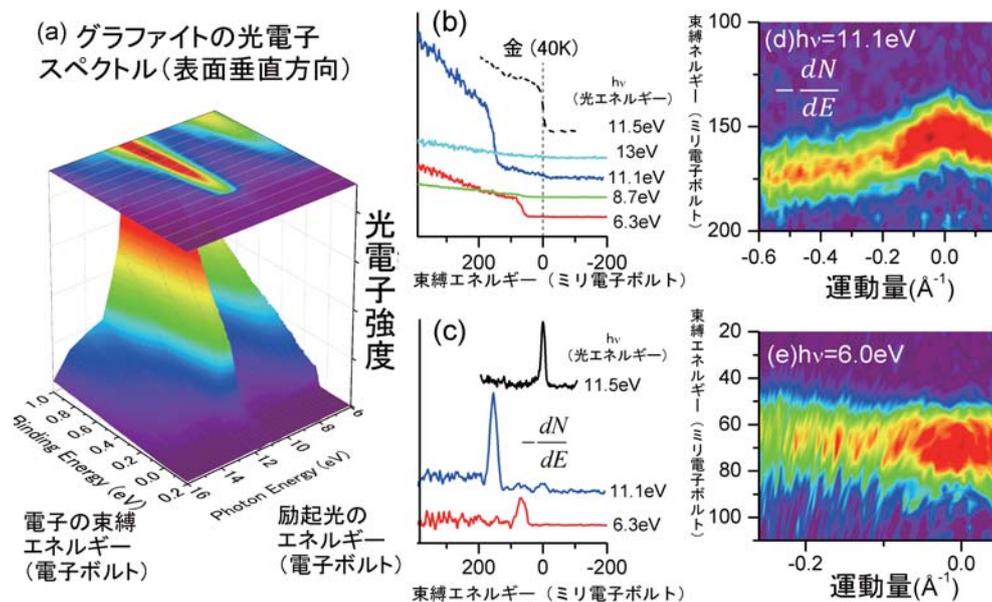


図1 グラファイトの角度分解光電子分光

ギーゼロ)にあるピークが、グラファイトでは154meV(励起光11.1 eV)と67meV(励起光6.3 eV)にある。これはフェルミレベルにある電子がフォノンによって散乱される際に、フォノンの分だけエネルギーを失ったことによる。さらに、電子の放出角から求めた運動量によって微分スペクトルを2次元的に図示すると、図1(d,e)となる。明らかに電子の運動量による分散が観察されている。これは、図2(a)で示したように、フェルミ「点」の電子がフォノンによって散乱されるとき、運動量保存則が成り立つからである。図2(b)では、実験結果から求めた分散(点)を、理論計算によって求めたグラファイトのフォノンの分散と比較している。両者はよく一致しており、紛れもなく電子格子相互作用の素過程を観察できていることが分かる。光エネルギーによって観測されるフォノンが異なることから、光励起の終状態・中間状態を規定することにより、関与するフォノンが異なることが分かる。これは、ここで観察しているものが自由(光)電子の散乱で

はなく、グラファイトのバンド間の散乱であることの明確な証拠である。

#### 4. 今後の展開と分子研への期待

本実験を行った後、観察されるフォノンモードの励起光偏光依存性や、電子フォノン散乱強度のフォノン運動量依存性などについての実験を行い、興味深い結果を得ている。さらにグラフェン薄膜やグラファイト層間化合物などの関連物質についての研究を進め、カーボン系物質における電子格子相互作用素過程に関する統一的理解を目指したい。

本研究の成功は、UVSORのスタッフの方々と分子研における施設利用研究というシステムのおかげであり、大変感謝している。ただし、関係者に理解していただきたいのは、施設スタッフの数は国内外の他の放射光施設に比べて少なく、スタッフの不断努力によってやっと現在の水準が保たれていることである。低エミッタンスと優れた分光器による高分解能など、ベースとなる性能は大変高いことに疑いはない。しかし、固体表面研究への対応、ARPESにおけるバン

ドマッピングの自動化、分光器と電子分光器の同期など未対応の部分も多く、分子科学としての観点からトータルに実験装置を見た場合には、国内外の他の施設と比較して優位性はあまりないのが現状である。今後の世界的な競争力を高めるためにも、施設スタッフが現状の維持に追われるのではなく、じっくりと実験装置の構築・改良に取り組める環境を望みたい。



たなか・しんいちろう  
大阪大学産業科学研究所准教授。1990年京都大学理学部化学科で博士号取得後、分子科学研究所UVSOR助手、名古屋大学大学院理学研究科物質理学(物理)助教授を経て現職。専門は表面科学、光物性。固体や固体表面のダイナミックな挙動に興味があります。今年念願の折り畳み自転車(Ori-bike)を買って、柏・つくば・徳島・広島など日本各所への出張に電車に乗せて持って行き、ポタリングを楽しんでいます。週末は料理人です。

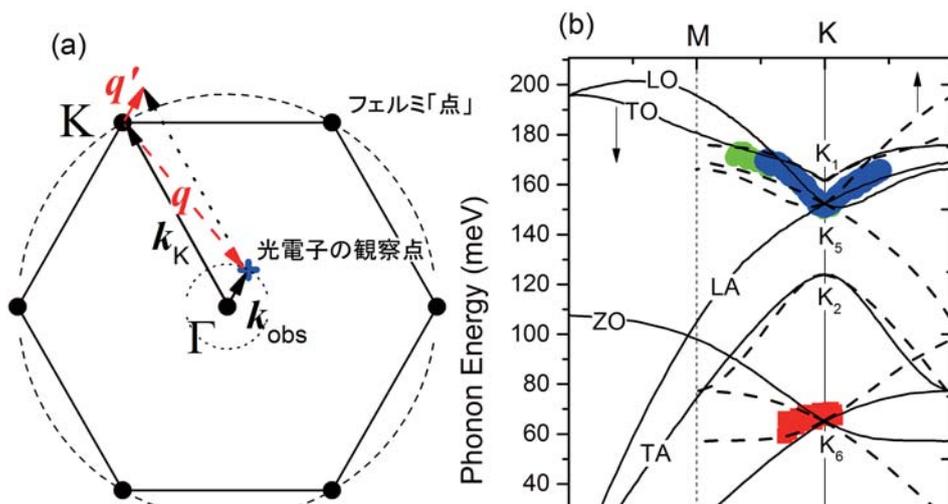


図2 グラファイトにおける電子フォノン散乱の概念図とフォノンの分散

#### 参考文献

- [1] Tanaka, S., Matsunami, M. & Kimura, S. An investigation of electron-phonon coupling via phonon dispersion measurements in graphite using angle-resolved photoelectron spectroscopy. *Sci. Rep.* 3, 3031; DOI:10.1038/srep03031(2013).

## 全セラミクス型Yb:YAG/YAG複合マイクロチップレーザーからの高次のエルミート・ガウシアンビームおよび光渦アレイの発生

杉田 篤史 静岡大学工学部 准教授

最近、光渦レーザーが大きな注目を集めており、この先進的な光源技術の光ピンセットや光加工等への応用が活発に検討されている。このレポートでは、著者が先端レーザー開発部門の平等拓範先生との共同研究において携わったマイクロチップレーザーからの高次のエルミートガウシアンビームおよび光渦アレイ発生技術に関する研究成果について報告する。

そもそも、著者が平等先生により開発が進められてきた全セラミクス型Yb:YAG/YAG複合マイクロチップレーザーの存在を知ったのは、2007年にさかのぼる<sup>[1]</sup>。著者は同先端レーザー開発部門の藤貴夫先生のご協力もあり、2005年から1年間マックスプランク量子光学研究所にて研究する機会を得て、よく似た方式の薄膜ディスクレーザーと呼ばれる高出力レーザーの開発に関する研究に取り組んだ<sup>[2,3]</sup>。日本に帰国し、この時に学んだ技術を生かせないかと思っていた矢先に、独自の方式

のユニークなマイクロチップレーザーを開発していた平等先生にお目にかかる機会を得た。分子科学研究所が著者の所属する静岡大学からそれほど遠くないこともあり、何でもよいから平等先生の進めるプロジェクトに関わらせてほしいと懇願して、共同利用研究プロジェクトに参加させていただいた次第である。

平等グループが開発を進めてきた全セラミクスYb:YAG/YAG複合マイクロチップレーザーは、連続発振動作時に100W級にも及ぶ高出力を実現しており、フェムト秒、ピコ秒でのモードロック発振や再生増幅器としての応用展開を次のターゲットとして狙いを定めていた。既存のシステムでは、利得媒質であるマイクロチップを横側4方向よりレーザーダイオードを用いて励起していた。フェムト秒、ピコ秒での発振ではガウス型もしくはトップハット型の円形状の励起パターンにて動作させることが望ましいが、既存のシス

テムでは四回対称性の残る励起パターンとなり、それが困難であった。そこで、図1に示すような9方向からのレーザーダイオードによる励起方式を採用し、この問題の解決を狙った。

高次のエルミートガウシアンビームおよび光渦アレイの発生は、この新しいマイクロチップレーザーモジュールの開発途上に見出したものである。図2に、開発した共振器より発生した高次のエルミートガウシアンビームの一例を示す。共振器はマイクロチップを挟んでV字状に2枚の終端鏡より構成される。終端鏡とマイクロチップの距離を調整すると、共振器モードの大きさを調整することが可能であり、それに応じて異なる次数のエルミートガウシアンビームの発生が可能となる。これによってW級の高出力でのエルミートガウシアンビームの発生を確認した。

図3に観測された光渦アレイの例を示す。中心部分に強度のゼロとなる光渦が正方格子状に配列したビームパ

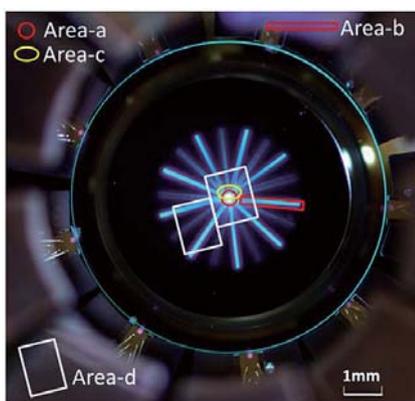


図1 改良されたマイクロチップレーザー。青線はレーザーダイオードからの励起パターンに対応する。

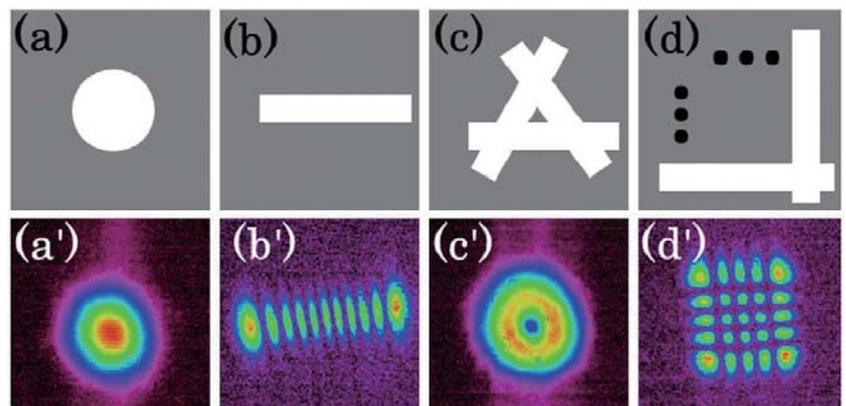


図2 発振の確認された様々なビームパターン。(a)ラゲルガウシアンLG<sub>00</sub>モード、(b)エルミートガウシアンHG<sub>0,10</sub>、(c)ドーナツ型(ラゲルガウシアンLG<sub>01</sub>モード、(d)エルミートガウシアンHG<sub>44</sub>モード。

ターンが確認された。光渦とは、理論的に高次のエルミートガウシアンモードのビームが一定の位相関係を保って重なり合った状態で発振したものであると解釈される。図3(a)は、HG<sub>1,3</sub>モードとHG<sub>3,1</sub>モードとの重ね合わせ、図3(c)は、HG<sub>1,1</sub>モードおよびHG<sub>2,2</sub>モードの重ね合わせであると考えられる。実際、理論解析を行ったところ、図2(b)および図2(d)のようにこのモードを再現した。

更に、光渦がエルミートガウシアンビーム対によって実現している点は、次の実験により確認できた。前述の通り、今回開発したマイクロチップモジュールは、9個のレーザーダイオードによって励起している。このうち、5個のレーザーダイオードの励起を停止し、4個のレーザーダイオードによってのみ励起すると、HG<sub>1,2</sub>モードでの発振を観測した。反対に、これまで励起に用

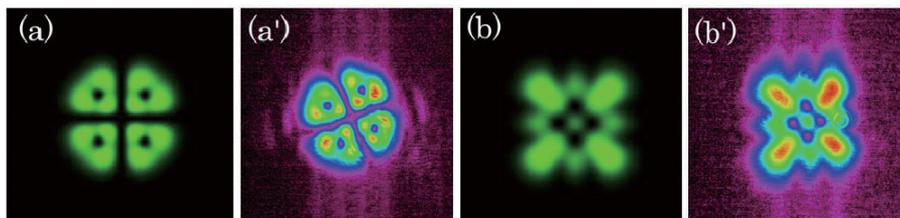


図3 観測された様々な光渦対(a)および(b)。(a')および(b')はHG<sub>13</sub>+iHG<sub>31</sub>モード、およびHG<sub>11</sub>+iHG<sub>22</sub>モードのシミュレーション。

いていた4個のレーザーダイオードからの励起を停止し、これまで停止していた5個のレーザーダイオードによって励起すると、HG<sub>2,1</sub>モードでの発振が観測された。9個すべてのレーザーダイオードによりモジュールを励起すると、再度光渦アレイが観測された。

なお、ここでの報告内容は平等研究室で博士号を取得したWeipeng Kong氏が中心となって進めたものであり、詳しくは参考文献<sup>[4]</sup>をご参照下さい。

これまでの光化学の歴史を振り返ると、その進歩は光源開発の歴史とともに歩んできたように思う。平等研究室

は、レーザー媒質から共振器の開発まで一手に手掛けており、日本では稀有な存在であるとともに、世界的にも大きな評価を得ている。今後も平等研究室が新しい光源技術を開発し、それを武器として分子科学研究所の諸先生方が光化学の分野におけるマイルストーンを打ち立てることを期待している。



すぎた・あつし  
1970年静岡県生まれ。1999年東京大学大学院理学系研究科物理学専攻博士課程修了。2007年より静岡大学工学部准教授。専門は光物性物理学、フェムト秒分光。最近是非線形光学ポリマーとそのナノフォトニクスへの応用展開について研究を進めている。

#### 参考文献

- [1] M. Tsunekane, and T. Taira, *Opt. Lett.* **31**, 2003 (2006)
- [2] V. Pervak, C. Teisset, A. Sugita, S. Naumov, F. Krausz, A. Apolonski, *Opt. Exp.* **16**, 10220 (2008).
- [3] H. Fattahi, C. Y. Teisset, O. Pronin, A. Sugita, R. Graf, V. Pervak, X. Gu, T. Metzger, Z. Major, F. Krausz, and A. Apolonski, *Opt. Exp.* **20**, 9833 (2012).
- [4] W. Kong, A. Sugita, and T. Taira, *Opt. Lett.* **37**, 2661 (2012).

### 共同利用研究ハイライト

## ディラック電子系分子性導体への静電キャリア注入を目的とした電界効果トランジスタの作製および物性評価

田嶋 尚也 東邦大学理学部 准教授

長年、多くの研究者が、運動量空間で伝導帯と価電子帯との間のエネルギーギャップがゼロ、つまり点で接しているゼロギャップ電気伝導体を探し求めてきた。例えば、Cd<sub>1-x</sub>Hg<sub>x</sub>Teという無機物質では、CdとHgの比率を変えてエネルギーギャップを制御することによって、エネルギーギャップが約6

meVまで狭められた。しかし、完全なゼロギャップ電気伝導体は見つかっていなかった。

こうまでして多くの研究者がゼロギャップ電子系を探索する理由は、固体中で電子がとり得るエネルギー状態(バンド構造)が、接点付近では特殊だからである。バンド構造の特殊性によって、

電子があたかも質量ゼロの素粒子ニュートリノ、あるいは光のように固体の中で振る舞い、電気伝導の主役を演じ、通常の金属や半導体では見られない電気伝導特性や新奇の量子効果を示すとされるためである。応用面でも、高速駆動の電子デバイス展開が期待される。

2005年、ついにガイム等(マンチェ

スター大学)が層状構造をしているグラファイトを1層だけにしたグラフェンで完全なゼロギャップ電気伝導体を実現し、大変話題になった。発見から異例の速さでガイム等は2010年にノーベル物理学賞を受賞したのである。

一方、著者らはグラフェンの発見とほぼ同時期に、高圧下にある分子性導体 $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ が世界唯一のバルクな(多層状)ゼロギャップ伝導体であることを発見した。エネルギー構造の特殊性により、質量ゼロの電子が実現し、その後方散乱が抑制されることを実験的に実証してきたのである。さらに、電子デバイスに最も重要な物理量であるキャリア易動度は、低温で約 $10^6$  cm $^2$ /V.sと非常に高い。従って、この物質をベースにエネルギーが散逸されない高速駆動の電子デバイス実現が期待され、低コストで環境に優しいなど、次世代に期待される優れた機能をもつ電子デバイス開発への重要な鍵となる。

しかし、デバイス化するには、電子や正孔を注入したときに電気的性質が大きく変化することが求められるが、この物質へのキャリア注入方法はまだ

確立していないのが現状であった。

本研究では須田理行助教、山本浩史教授と、分子性ゼロギャップ伝導体 $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ のFET駆動を目指し、以下に述べる簡単な手法でキャリア注入を試みた。この物質は低温で、1層あたりのキャリア濃度は $10^8$  cm $^{-2}$ と非常に低く、その値はヘリウム液面上の電子濃度に匹敵する。従って、わずかに負に帯電した基板に試料を固定しただけで、試料への正孔注入(接触帯電法)が期待できる(図1)。

実際に実験を行ったところ、ディラック電子系に特徴的な量子輸送現象を観測することに成功した。

通常、磁場をかけると固体中の電子のエネルギーはとびとびの値しかとれなくなる。これをランダウ準位と呼ぶ。ディラック電子系では、通常の導体とは異なるランダウ準位構造[図2(右図)]

をとることが知られている。ゼロモードと呼ばれる特別なランダウ準位がディラック点の位置に常に現れることも特徴である。本研究の最も重要な成果は、図3に示すようにゼロギャップ電子系特有のランダウ準位構造に起因した量子磁気抵抗振動(シュブニコフ・ハース振動:SdH振動)と量子ホール効果(QHE)を、分子性ゼロギャップ電子系で初めて観測したことである。ゼロギャップ電子系では、キャリアを注入しなければフェルミエネルギーは常にディラック点に位置しているので、SdH振動やQHEを観測することはできない。従って、この観測はキャリア注入が成功したことを意味する。

キャリア注入効果(キャリア濃度分布)はSdH振動解析から評価できる。フーリエ解析から2種類の振動成分があることが判明した。SdH振動の位相

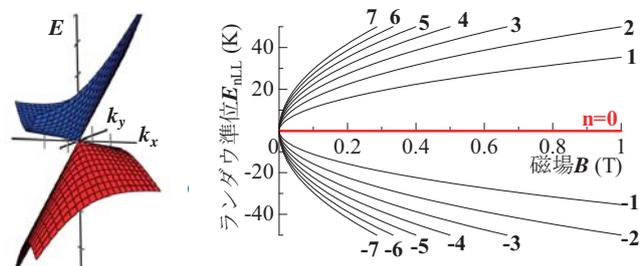


図2 高圧下における $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ のゼロギャップ構造(左)とランダウ準位(右)。

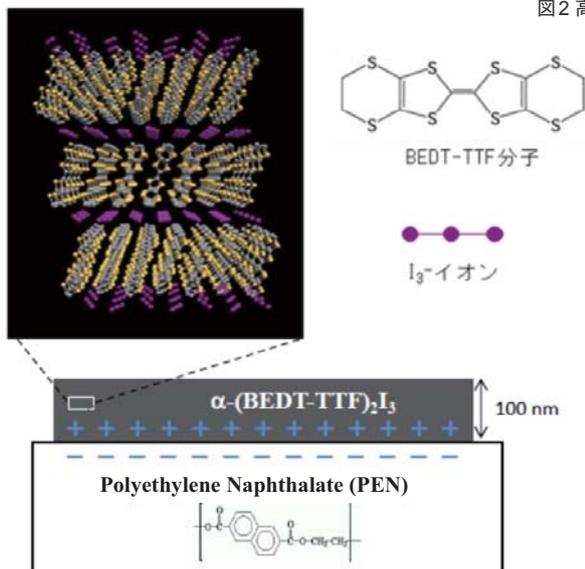


図1 有機導体 $\alpha$ -(BEDT-TTF) $_2$ I $_3$ の結晶構造とプラスチックPENデバイス。

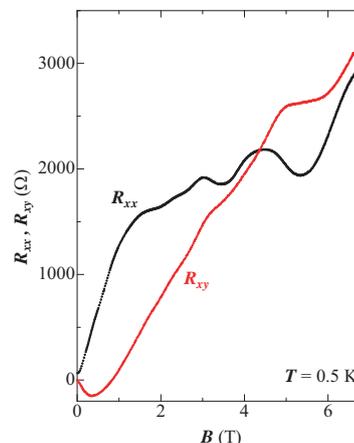


図3 0.5 Kにおける電気抵抗 $R_{xx}$ とホール抵抗 $R_{xy}$ の磁場依存性。 $R_{xx}$ に見られる振動はSdH振動である。 $R_{xx}$ が極小になるところで $R_{xy}$ のプラトー(3.5 Tと5.5 T近傍)が見られるが、これがQHEの特徴である。

からSdH振動起源のキャリアが通常の電子か質量ゼロの電子かを知ることが出来るのである。その結果、2つの振動の起源は両方とも質量ゼロの電子であり、これは接触帯電法によるキャリア注入が成功したことを強く示唆する結果である。このデバイスのキャリア濃度分布を解析することによって、図4のように界面から2層目まで正孔が注

入されたと推察された。

一方、磁気抵抗振動が極小を示すところで、ホール抵抗がプラトーを示すのがQHEの特徴である。詳細な解析から、ゼロギャップ電子系に特徴的な量子ステップを持つことは明らかである。QHEはキャリア易動度が非常に高くないと観測できない。従って、今回の結果から、このデバイスは非常に良質で

あることがわかる。

分子性物質は構成分子が常温で自己組織的に集合して合成されるため、高温で作られるグラフェンよりもより低エネルギーかつマイルドな条件でデバイスを作ることが出来る。今後、分子性ゼロギャップ伝導体を用いた散逸のない、環境に優しいFETデバイスへの展開を目指したい。

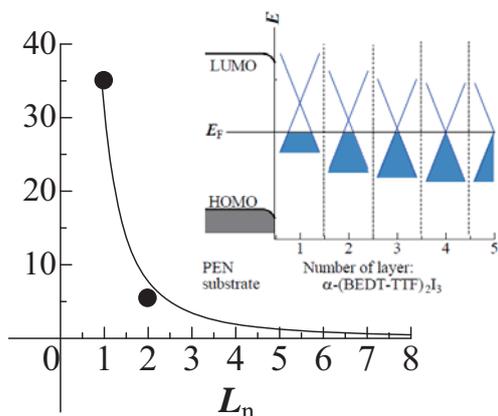


図4 PENデバイスのキャリア濃度分布とエネルギーダイアグラムの略図（挿入図）。

図1に示したBEDT-TTF分子層とI<sub>3</sub>-アニオン層のペアを1組の層として、キャリア濃度はPEN基板からの層数に対してプロットしてある。エネルギーダイアグラムは、キャリア濃度分布を基にそれぞれの層に関するエネルギースペクトル（ディラックコーン）が描かれてある。



たじま・なおや

1999年 東邦大学大学院理学研究科博士後期課程修了  
1999年 学習院大学理学部 助手  
2001年 理化学研究所 基礎科学特別研究員  
2003年 理化学研究所 研究員  
2008年 理化学研究所 専任研究員  
2011年 東邦大学理学部 准教授  
専門：固体物性

## 共同利用研究ハイライト

# 超高速固体NMRマイクロプローブと920MHz 超高磁場NMRを組合わせた生体高分子の構造解析

朝倉 哲郎 東京農工大学大学院工学研究院 教授

### 1. はじめに

固体NMRは、単結晶とならない繊維・生体高分子材料の構造解析に極めて有力であるが、これまで解析に用いられてきた核種は、<sup>13</sup>C核が圧倒的に多かった。<sup>[1]</sup> 一方、<sup>1</sup>H核は、化合物の骨格の外側に位置するため、分子間構造に敏感であり、<sup>1</sup>H固体NMRは分子間構造の解明に有力であると言える。しかしながら、これまで、<sup>1</sup>H固体NMRは<sup>1</sup>H核間の双極子相互作用による広幅化の

ため、その目的には十分に用いられていない。

本研究ハイライトでは、超高速固体NMRマイクロプローブと分子研の920MHz超高磁場NMR装置を組合わせて達成した<sup>1</sup>H固体NMRスペクトルの高分解能化、構造既知のアラニン3量体を用いて行った<sup>1</sup>H固体NMR構造解析法の妥当性の検証、ならびに、家蚕絹フィブロインの繊維化前構造であるSilk I構造の<sup>1</sup>H座標の決定と分子間構造の決

定について報告する。

特に、本研究テーマは、つくばの強磁場ステーション（物質・材料研究機構）において、科学研究費基盤研究Aで超高磁場NMR装置を用いて測定を開始する直前、2011年3月11日の大地震で装置がクエンチしてしまい、急遽、横山先生、西村先生にお願いして、分子研の装置をお借りして研究を進めてきた経緯がある。迅速な対応をいただき、多大な便宜を図っていただいた先生方、

ならびに分子研に、本稿を執筆するにあたり、はじめに厚く御礼申し上げたい。

## 2. 超高速固体NMRマイクロプローブの開発

超高速固体NMRマイクロプローブの開発は、当研究室の山内助教を研究代表者として、(独) 科学技術振興機構 (JST) 先端計測分析技術・機器開発事業 (H16-19年度)、に採用され、我々のグループで開始した。その結果、微小口径のコイルを用いて優れた超微量用固体NMRプローブの開発に成功した。そこで、引き続き、JSTのもとで再委託、極細試料管固体NMRプローブの製品化プロジェクト (H20-22年度) として、今度は日本電子(株)の樋口博士が研究代表者となり、我々のグループとともに、日本電子(株)から製品化を目指すこととなった。最終的に、80KHzの世界最速で回転する超高速固体NMRマイクロプローブの作製に成功し、現在、日本電子(株)から市販され、ユーザーの高い評価を受け、日本電子(株)の近年の開発品の目玉の一つになっている。さらに、 $^1\text{H}$ 固体NMRの分解能は、超高速磁場NMR装置と組み合わせることによって、大幅な増加が期待される。

## 3. 構造既知のアラニン3量体を用いて行った $^1\text{H}$ 固体NMR構造解析法の検証

X線構造解析によって構造既知の逆平行 $\beta$ シート構造ならびに平行 $\beta$ シート構造を持つアラニン3量体を対象とし、 $^1\text{H}$ 固体NMRスペクトルを測定した (図1)。70KHzでの回転によって、分解能が向上し、その構造解析を行うことができるレベルに達することがわかる。 $^1\text{H}$ 固体NMRピークの帰属を行うために、さらに、Double Quantum MAS(DQ/MAS)法による測定を行った。一例として、逆平行 $\beta$ シート構造の場合を図2に示したが、 $^1\text{H}$  DQ/MASス

ペクトル上をたどることによって、すべてのピークを帰属することができた。また、CaH領域には、分子間の水素原子同士 ( $2\text{CaH}-2\text{CaH}^*(4)$ ,  $1\text{CaH}-3\text{CaH}^*(3)$ )が近接する様子が観察された。

さらに、X線構造解析によって報告された原子座標に基づいて、CASTEP法を用いて $^1\text{H}$ 化学シフトを計算した (京都大学の梶先生との共同研究)。図3に示したように、 $^1\text{H}$ 固体NMR化学シフトの計算値 (N-opt) と実測値 (expt) との一致は極めて悪い。そこで、炭素、窒素、酸素の原子座標をX線データに固定、水素原子座標を可変とし、系のエネルギーを最小化した後、再度、 $^1\text{H}$ 固体NMR化学シフトを計算した。その

結果、計算値 ( $^1\text{H-opt}$ ) と実測値の間の一致は、著しく改善された。すなわち、X線構造解析による炭素、窒素、酸素の原子座標は正確であるが、 $^1\text{H}$ 原子座標は不正確であること、一方、 $^1\text{H}$ 固体NMRの化学シフトデータは、CASTEP計算を経て、その $^1\text{H}$ 原子座標を正確に決定できることを示している。[2]

## 4. 家蚕絹の繊維化前構造 (Silk I) の決定

カイコは、体内に蓄えられた絹水溶液から、同じ径の鋼鉄線の強度に匹敵する強くてタフな絹糸を生産する。現在、我々は、水溶液から、常温・常圧で、このように高強度でタフな糸を製作することはできない。従って、今

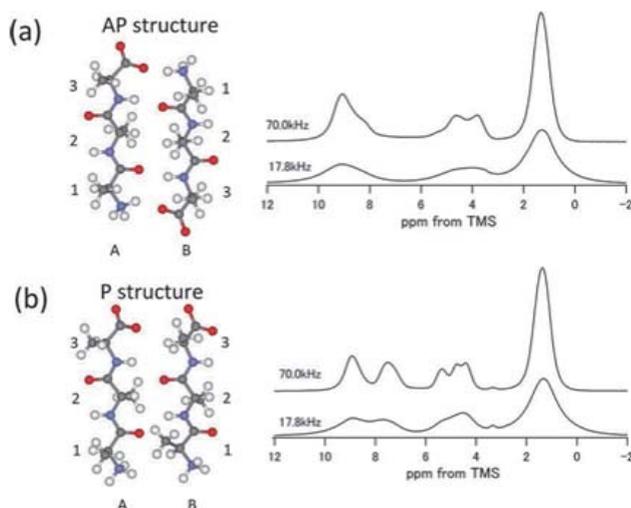


図1 (a)逆平行ならびに(b)平行 $\beta$ -シート構造を持つアラニン3量体の超高速磁場下での超高速MASによる $^1\text{H}$ 固体NMR MASスペクトルの分解能向上の様子。

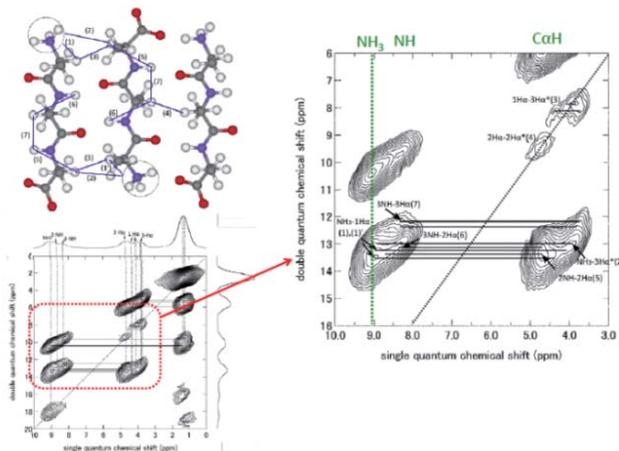


図2 超高速MAS下でのDQ-MAS法による逆平行 $\beta$ -シート構造を持つアラニン3量体の $^1\text{H}$ 固体NMRピークの帰属。

後、環境を意識した新しい高分子・繊維材料の開発において、絹繊維の構造や巧みな繊維化の機構を徹底的に解明することによって、重要なヒントが得られる。また、優れた力学特性に加えて、生体適合性を有するため、絹は縫合糸として長い間用いられてきた経緯があり、この点に注目した絹小口径人工血管等、再生医療材料としての開発も急速に進んでいる。

家蚕絹フィブロインの繊維化前後の固体構造は、各々、Silk IおよびSilk IIと区別される。Silk I構造は、高強度でタフな絹糸を作製する際にキーとなる構造であるが、主に固体NMRを用いた構造解析によって、骨格構造はType II型繰り返しβターン構造であることが明らかとなっている。<sup>[1]</sup>

まず、図4に示したように、家蚕絹結晶部のモデル化合物(Ala-Gly)<sub>15</sub> (上)、

ならびに家蚕絹結晶部(下)について、Silk I型構造の<sup>1</sup>H DQ/MAS法による測定を行った。そのスペクトルは、極めてよく一致していることがわかる。その結果、<sup>1</sup>H固体化学シフトの実測値を得た。これまで我々は、各種の固体NMR法を駆使してSilk I型構造の炭素、酸素、窒素の原子座標を決定してきたが、水素原子の座標は決定することができなかった。そこで、炭素、酸素、窒素の原子座標は変えずに、CASTEP計算によって<sup>1</sup>Hの原子座標を最適化して、<sup>1</sup>H化学シフトを計算し、実測結果との比較を行った。<sup>[3]</sup> <sup>1</sup>H化学シフトについて、実測結果と計算結果の間の極めて良好な一致を得るとともに、<sup>13</sup>Cおよび<sup>15</sup>N化学シフトも同様に、極めて良好な一致を得ることができた。従って、我々が報告してきた炭素、酸素、窒素の原子座標に加え、今回、新たに、水素原子の座標まで含めてSilk I

型構造の決定を行うことができた。<sup>[3]</sup> また、Silk I型構造の分子間構造も精度よく決定することができた。

**【謝辞】** 本研究は一部、科学研究費基盤研究A(23245045)、挑戦的萌芽研究(25620169)、ならびに農林水産省「アグリ・ヘルス実用化研究促進プロジェクト」(平成22-26年度)、により実施された。



あさくら・てつお  
昭和52年東京工業大学博士課程修了(工学博士)。日本大学松戸歯学部助手、東京農工大学助教授、フロリダ州立大化学科招聘教授を経て東京農工大学教授、現在に至る。現在、農水省アグリヘルス実用化促進プロジェクトで、絹糸タンパク質を用いた小口径人工血管の開発を推進中。日本核磁気共鳴学会会長。

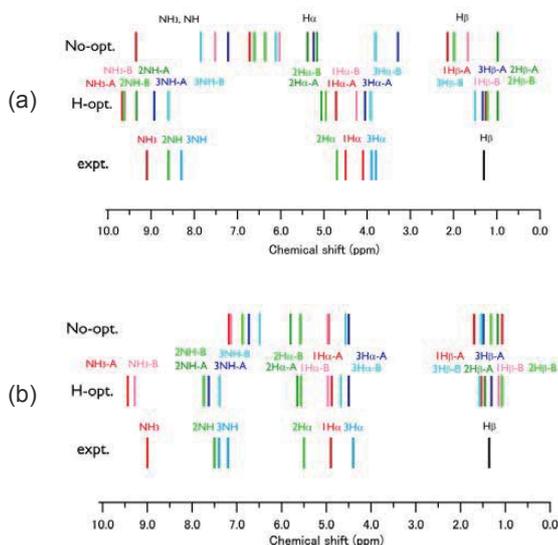


図3 (a)逆平行ならびに(b)平行β-シート構造を持つアラニン3量体の<sup>1</sup>H固体NMR MAS化学シフトの計算結果(N-opt: X線解析により報告された座標を用いた、H-opt: <sup>1</sup>H座標以外の炭素、酸素、窒素の原子座標を固定し、系のエネルギーを最小化後、再度、<sup>1</sup>H固体NMR化学シフトを計算した結果)、と実測結果(expt)。

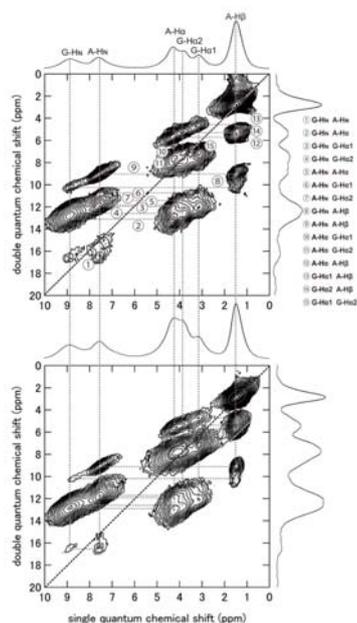


図4 超高速MAS下でのDQ-MAS法による(Ala-Gly)<sub>15</sub> (上) ならびに家蚕絹結晶部(下) Silk I型構造の<sup>1</sup>H固体NMRピークの帰属と分子間構造の検討。

参考文献

- [1] T. ASAKURA, Y. SUZUKI, Y. NAKAZAWA, K. YAZAWA, G. P. HOLLAND and J. L. YARGER, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **69**, 23-68 (2013).
- [2] K. YAZAWA, F. SUZUKI, Y. NISHIYAMA, T. OHATA, A. AOKI, K. NISHIMURA, H. KAJI, T. SHIMIZU and T. ASAKURA, *Chem. Commun.* **48**, 11199-11201 (2012).
- [3] T. ASAKURA, Y. SUZUKI, K. YAZAWA, A. AOKI, Y. NISHIYAMA, K. NISHIMURA, F. SUZUKI, H. KAJI, *Macromolecules* **46**, 8046-8050 (2013).