

令和元年5月21日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04913

研究課題名(和文) 磁気電気化学マイクロ渦流における対称性の破れとキラル界面形成の研究

研究課題名(英文) Symmetry Breaking and Chiral Surface Formation in Magneto-electrochemical Micro-Vortices

研究代表者

茂木 巖 (Mogi, Iwao)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：50210084

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：研究代表者は以前、磁場を印加しながら電析を行う磁気電析という手法で、金属の電析膜にキラル界面が生成することを発見した。本研究ではローレンツ力により励起されるマイクロMHD(電磁流体)渦流の自己組織化状態がキラル界面形成をもたらすことを見出した。さらに、多様な磁気電析条件を創出することにより、キラル対称性が破れる条件を探索し、生体分子のホモキラリテイの起源解明の新たな可能性を提案した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

鉱物の結晶成長や溶解過程で生じる界面のキラリテイは、生命の起源、ホモキラリテイなどと深く関わる極めて重要な研究テーマである。本研究で解明することができたキラル界面形成のメカニズムは、アミノ酸生成のための反応場が鉱物界面であることを強く示唆するものである。さらに、鉱物界面へのイオンの特異吸着などによるキラル対称性の破れは、アミノ酸のホモキラリテイの起源に迫る極めて重要な発見と言える。

研究成果の概要(英文)：In our previous studies, we reported that electrodeposition under magnetic fields (magneto-electrodeposition) is able to produce chiral surfaces on metal films. In this study, we have shown that the self-organized states of micro-MHD (magnetohydrodynamic) vortices induce the chiral surface formation. Furthermore, we conducted the magneto-electrodeposition under various conditions and found the chiral symmetry breaking against magnetic field polarity. This result could lead to a significant hint for the mystery of homo-chirality of biomolecules.

研究分野：磁気科学

キーワード：マイクロ渦流 キラリテイ 磁気電気化学 磁気流体力学 アミノ酸 対称性の破れ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

研究代表者はこれまでの研究で、磁場が電析物にミリメートルスケールのキラル構造を誘発することを見出していた。そこで、強磁場を用いてこのようなキラル構造をナノメートルスケールで形成させることはできないかと考え、金属の磁気電析を試みた。その結果、銀や銅の磁気電析膜が界面にキラリティを有することを見つけた。しかしながら、磁気電気化学キラリティの発現条件や発現機構などの詳細は分かっていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、磁気電析におけるキラル界面形成のメカニズムを解明することを第一の目的とした。さらに、様々な条件で磁気電析を行い、磁場極性とキラル対称性との関係を明らかにすることを第二の目的とした。

3. 研究の方法

(1) 液体中に流れる電流に磁場が作用しローレンツ力が働き、対流が発生する現象は MHD (磁気流体力学的)効果と呼ばれている。磁気電析過程では、電極界面付近 μm サイズの MHD 渦流が発生することが推察されており、これがキラル界面形成の重要なプロセスと考えられてきた。そこで、マイクロ MHD 渦流の直接観察を試みた。マイクロサイズのミラーとして働くグアニン微結晶をトレーサーとして用い、電極付近の流れをデジタル顕微鏡で観察した。

(2) 磁気電析の実験は、東北大学金属材料研究所の強磁場センターにある無冷媒超伝導マグネットに電気化学測定システムを組み込んで行った。磁場はファラデー電流に対して平行または反平行に印加することができ、磁場方向と電析膜のキラリティとの関係を調べることができた。

(3) キラリティの有無は、磁気電析膜を電極に用いてキラルな化合物の電気化学測定を行う方法で調べた。左右の光学異性体で電流値が異なれば、磁気電析膜がキラル界面を有しているものと判断した。銅の磁気電析膜を種々の条件で作製し、それらを電極に用いて、アミノ酸や酒石酸などの電極反応を調べた。

(4) 磁気電析では、マクロな垂直 MHD 対流が電極の周りに発生し、キラル界面形成に影響をおよぼすと考えられていた。そこで、垂直 MHD 対流がキラル界面形成に果たす役割を調べるため、電極を筒のなかに埋め込み、銅の磁気電析を試みた。

(5) キラル界面形成には電極の径も重要であると考えた。垂直 MHD 対流の影響が大きくなる μm サイズの電極を用いて磁気電析を試みた。

(6) 銅の電析膜の構造を制御するために塩化物イオンを添加剤として加える方法がある。我々は、添加剤が界面キラリティに影響するものと考え、キラリティの塩化物イオン濃度依存性を調べた。

4. 研究成果

(1) マイクロサイズのミラーとして働くグアニン微結晶をトレーサーとして用い、磁気電析で発生するマイクロ MHD 渦流の直接観察に成功した。その結果、電極界面のゆらぎがマイクロ MHD 渦流を生じさせ、垂直 MHD 対流下で、自己組織化した渦流状態を形成することが判明した。このような渦流状態の中で、物質移動の対称性が破れキラル界面が形成される。

(2) 垂直 MHD 対流がキラル界面形成に果たす役割を調べてみた。電極を筒のなかに埋め込み、銅の磁気電析を試みた。筒が十分に長いと、垂直 MHD 対流は電極界面まで到達することができないため、キラル界面が生成しないことが分かった。この結果は、垂直 MHD 対流下のキラル界面形成のモデルが正しいことを意味している。

(3) 垂直 MHD 対流が強く作用する微小電極を用いて、銅の磁気電析、磁気電解エッチングを行い、界面キラリティを調べた。磁気電気化学キラリティは、印可磁場の方向を反転するとキラリティも反転することが、これまでの研究で明らかになっている。ところが、 $100\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$ の微小電極においては、磁場を反転してもキラリティが変化しないという特異な結果が得られた。

(4) 磁気電気キラリティにおよぼす特異吸着の効果の研究も行った。塩化物イオンは代表的な吸着剤であり、マイクロ渦流の自己組織化構造を変化させるものと期待した。結果は、ここでも磁場反転に対しキラリティは変わらないというものであった。これら結果はキラル対称性の破れを意味し、重要な発見であり、生体分子のホモキラリティ解明への手掛りになりうる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 7 件)

I. Mogi, R. Morimoto, R. Aogaki, K. Takahashi, Effects of Vertical MHD Flows and Cell Rotation on Surface Chirality in Magnetoelectrodeposition, IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 424 (2018) 012024. doi:10.1088/1757-899X/424/1/012024 査読無

I. Mogi, R. Morimoto, R. Aogaki, K. Takahashi, Effects of Vertical Magnetohydrodynamic Flows on Chiral Surface Formation in Magnetoelectrolysis, Magnetochemistry, 4 (2018) 40. doi:10.3390/magnetochemistry4030040 査読有

I. Mogi, R. Aogaki, K. Takahashi, Chiral Symmetry Breaking in Magnetochemical Etching with Chloride Additives, *Molecules* 23 (2018) 19. doi:10.3390/molecules23010019 査読有
I. Mogi, R. Morimoto, R. Aogaki, Surface chirality effects induced by magnetic fields, *Curr. Opin. Electrochem.* 7 (2018) 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2017.09.029> 査読有
I. Mogi, K. Iwasaka, R. Aogaki, K. Takahashi, Visualization of Magnetohydrodynamic Micro-Vortices with Guanine Micro-Crystals. *J. Electrochem. Soc.*, 164 (9) (2017) H584 – H586. DOI: [10.1149/2.0711709jes](https://doi.org/10.1149/2.0711709jes) 査読有
I. Mogi, R. Aogaki, K. Takahashi, Chiral Surface Formation in Magnetochemical Electrolysis on Micro-Electrodes, *Magnetohydrodynamics*, 53 (2017) 321-328. 査読有
I. Mogi, R. Aogaki, K. Takahashi, Chiral Surface Formation in Magnetochemical Electrodeposition on Micro-Electrodes, *Proc. on 10th Int. PAMIR Conf. on Fundamental and Applied MHD*, (Cagliari, Italy, Jun. 20-24, 2016) L6. 査読無

〔学会発表〕(計 12 件)

茂木巖, 磁気電気化学キラリティにおける垂直 MHD 対流の役割, 電気化学会第 86 回大会, 2019 年 3 月 27 日~29 日, 京都大学
茂木巖, 磁気電析におけるキラリティの磁場依存性の破れ, 第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 2019 年 3 月 9 日~12 日, 東京工業大学
茂木巖, 回転磁気電析におけるキラリティ対称性, 第 79 回応用物理学会秋季学術講演会, 2018 年 9 月 19 日~21 日, 名古屋国際会議場
茂木巖, Effects of Vertical MHD Flows and Cell Rotation on Surface Chirality in Magnetochemical Electrodeposition, 9th Int. Symp. on Electromagnetic Processing of Materials (Awaji, Japan, Oct. 14-18, 2018)
茂木巖, 回転磁気電析におけるキラリティ対称性, 第 85 回電気化学会大会 平成 30 年 3 月 9 日 東京理科大学
茂木巖, マイクロ MHD 渦流の可視化と回転磁気電析法の開発, 第 12 回日本磁気科学会年会 平成 29 年 11 月 14 日 京都大学
茂木巖, 回転磁気電析におけるキラリティ選択性, 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 平成 29 年 9 月 5 日 福岡国際会議場
茂木巖, Recent Topics in Magnetochemical Chirality, 7th Int. Conf. on Magneto-Science, (Reims, France, Oct. 23-27, (2017))
茂木巖, グアニン微結晶を用いたマイクロ MHD 渦流の観察 電気化学会第 84 回大会 平成 29 年 3 月 25 日首都大学東京
茂木巖, 磁気電解エッチングにおけるキラリティ界面形成と添加剤効果 第 11 回日本磁気科学会年会 平成 28 年 11 月 15 日 物質・材料研究機構
茂木巖, 磁気電解エッチングによるキラリティ界面形成への特異吸着の効果 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会 平成 28 年 9 月 13 日 朱鷺メッセ
茂木巖, Chiral Surface Formation in Magnetochemical Electrodeposition on Micro-Electrodes, 10th Int. PAMIR Conf. on Fundamental and Applied MHD, T-Hotel (Cagliari, Italy), Jun. 20-24, 2016 Invited

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：青柿 良一

ローマ字氏名：AOGAKI ryoichi

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。