

令和 5 年 5 月 17 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05230

研究課題名(和文) 磁気電気化学プロセスにおけるキララル対称性の破れの研究

研究課題名(英文) Chiral Symmetry Breaking in Magnetoelectrolysis Processes

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) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：磁場を印加しながら電析を行う磁気電析では、金属の電析膜にキララル界面が生成する。印加する磁場を逆転すると、界面キラリティも反転する「奇のキラリティ」の挙動を示す。本研究では、磁場強度や電極径の変化、特異吸着効果、回転電析効果などの多様な磁気電析条件での実験を試み、奇のキラリティが破れる条件が存在することを発見した。実験条件の精査により、マイクロ電磁渦流のゆらぎが奇のキラリティの破れの重要な要因になっていることを突き止めた。このことは、自己組織化状態のゆらぎがキララル対称性の破れの起源であることを示唆している。

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ィは、生命の起源、ホモキラリティなどと深く関わる極めて重要な研究テーマである。本研究では、磁気電析系において奇のキラリティの破れがマイクロ渦流のゆらぎに起因することを見出した。このことは「キララル対称性の破れが自己組織化状態におけるゆらぎに起因する」という普遍的な概念へと発展する可能性があり、学術的な意義は極めて大きい。

研究成果の概要(英文)：Electrodeposition under magnetic fields (magneto-electrodeposition) is able to produce chiral surfaces on metal films. The surface chirality exhibits "odd chirality", that is, the reversal of magnetic fields causes the opposite chiral sign. In this study, we conducted a lot of magneto-electrodeposition experiments with various conditions, such as the change of magnetic fields and electrode diameters, specific adsorption, and cell rotation. The breaking of odd chirality was found in several special conditions where the micro-magnetohydrodynamic vortices could be fluctuated. This finding indicates that the fluctuation in the self-organized state could be the origin of chiral symmetry breaking.

研究分野：磁気科学, 電気化学

キーワード：マイクロ渦流 ゆらぎ キラリティ 対称性の破れ 磁気電気化学 アミノ酸

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出した。この磁気電析キラリティは、磁場方向を逆転するとキラリティの符号も反転するという「奇のキラリティ」の性質を有するものと予想された。ところが、いくつかの特殊な条件下では、奇のキラリティが破れることが分かってきた。これはキラル対称性の破れを説明する上で重要な発見と推察された。

2. 研究の目的

本研究では、磁気電析における奇のキラリティの破れが現れる実験条件を精査し、キラル対称性の破れを引き起こす要因を説明することを目的とする。このことから、キラル対称性の破れが起こる普遍的な要因を考察する。

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 渦流が発生し、それらが自己組織化した渦流構造を形成する。そのような渦流構造が堅固なときは奇のキラリティが観察されることが分かっている。そこに何らかのゆらぎを生じさせ、奇のキラリティの破れる条件を探索した。

(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。磁場は 5T (テスラ) までの強磁場を印加した。

(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、アミノ酸の一種であるアラニン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る。そこで、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銅の磁気電析を行い、奇のキラリティの破れる条件を探索した。

(5) 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、奇のキラリティの塩化物イオン濃度依存性を調べた。

(6) マイクロ MHD 渦流に歳差運動を誘発する回転磁気電析法を用いて、回転周波数と磁場を変化させ、奇のキラリティの挙動を調べた。

(7) これらを総合的に考察するために、磁気電析膜のキラル対称性を {磁場, 電極径}, {磁場, 塩化物イオン濃度}, {磁場, 回転周波数} のグラフにマッピングし、奇のキラリティが破れる領域を明らかにする。

4. 研究成果

(1) 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。通常の 3mm の電極径では 5T で奇のキラリティ、2~3T で奇のキラリティの破れが現れるが、 $100\mu\text{m}$, $25\mu\text{m}$ の微小電極においては、逆に 2~3T で奇のキラリティ、5T で奇のキラリティの破れが観察された。微小電極では、強い垂直 MHD 対流の影響によりマイクロ MHD 渦流にゆらぎが生じ、奇のキラリティの破れが誘発されているものと推察された。

(2) 奇のキラリティにおよぼす特異吸着の効果の研究を行った。銅電析において、塩化物イオンは代表的な吸着剤であり、マイクロ渦流を変化させるものと期待した。

塩化物イオン添加の効果は極めて大きく、濃度 0.1~0.2 m mol/L だけで、奇のキラリティの破れが観察された。予想通り、銅電析膜界面への特異吸着により、マイクロ MHD 渦流の自己組織化構造にゆらぎが生じたためであると推察された。

(3) 電解セルを磁場中で回転させる回転磁気電析法により、銅電析膜の界面キラリティの挙動を研究した。回転周波数と磁場強度を変化させキラリティを調べたところ、[0.5Hz, 5T]付近の低周波・高磁場域で奇のキラリティの破れが観察された。マイクロ渦流に回転が強く影響し、ゆらぎが生じたことが奇のキラリティの要因であると判明した。

(4) これらの結果を総括すると、磁気電析においてはマイクロ渦流にゆらぎがほとんどないときには奇のキラリティが現れ、ゆらぎが増加するにしたがい、奇のキラリティの破れが起こることがわかった。すなわち、キラリ対称性が破れる過程において、状態のゆらぎが極めて重要な役割を果たしているものと言える。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 11件／うち国際共著 4件／うちオープンアクセス 7件）

1. 著者名 I. Mogi, R. Morimoto, R. Aogaki, K. Takahashi	4. 巻 8
2. 論文標題 Breaking of Odd Chirality in Magnetoelectrodeposition	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Magnetochemistry	6. 最初と最後の頁 67
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/magnetochemistry8070067	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 R. Morimoto, M. Miura, A. Sugiyama, M. Miura, Y. Oshikiri, I. Mogi, Y. Yamauchi, S. Takagi, R. Aogaki	4. 巻 8
2. 論文標題 Theory of Chiral Electrodeposition by Chiral Micro- and Nano-Vortices under a Vertical Magnetic Field -1: 2D Nucleation by Micro-Vortices	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Magnetochemistry	6. 最初と最後の頁 71
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/magnetochemistry8070071	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 I. Mogi, R. Aogaki, K. Takahashi	4. 巻 7
2. 論文標題 Breaking of Odd Chirality in Magnetoelectrodeposition of Copper Films on Micro-Electrodes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Magnetochemistry	6. 最初と最後の頁 142-142
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/magnetochemistry7110142	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 I. Mogi, R. Aogaki, K. Takahashi	4. 巻 6
2. 論文標題 Fluctuation Effects of Magnetohydrodynamic Micro-Vortices on Odd Chirality in Magnetoelectrolysis	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Magnetochemistry	6. 最初と最後の頁 43-43
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/magnetochemistry6030043	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 H. Matsushima, H. Takahashi, T. Suzuki, M. Ueda, I. Mogi	4. 巻 115
2. 論文標題 Effect of a high magnetic field on aluminum electrodeposition using an ionic liquid	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Electrochem. Commun.	6. 最初と最後の頁 106733-106733
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.elecom.2020.1067433	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 A. Sugiyama, M. Miura, Y. Oshikiri, Y. Kim, R. Morimoto, M. Miura, T. Osaka, I. Mogi, Y. Yamauchi & R. Aogaki	4. 巻 10
2. 論文標題 Excess heat production in the redox couple reaction of ferricyanide and ferrocyanide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Sci. Rep.	6. 最初と最後の頁 20072-20072
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-76611-3	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 R. Morimoto, M. Miura, A. Sugiyama, M. Miura, Y. Oshikiri, Y. Kim, I. Mogi, S. Takagi, Y. Yamauchi & R. Aogaki	4. 巻 124
2. 論文標題 Long-Term Electrodeposition under a Uniform Parallel Magnetic Field. 1. Instability of Two-Dimensional Nucleation in an Electric Double Layer	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. B	6. 最初と最後の頁 11854-11869
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c05903	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 R. Morimoto, M. Miura, A. Sugiyama, M. Miura, Y. Oshikiri, Y. Kim, I. Mogi, S. Takagi, Y. Yamauchi & R. Aogaki	4. 巻 124
2. 論文標題 Long-Term Electrodeposition under a Uniform Parallel Magnetic Field. 2. Flow-Mode Transition from Laminar MHD Flow to Convection Cells with Two-Dimensional (2D) Nucleation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. B	6. 最初と最後の頁 11870-11881
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c05905	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 I. Mogi, R. Morimoto, R. Aogaki, K. Takahashi	4. 巻 5
2. 論文標題 Surface Chirality in Rotational Magnetoecctrodeposition of Copper Films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Magnetochemistry	6. 最初と最後の頁 5030053
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/magnetochemistry5030053	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 I. Mogi, R. Aogaki, K. Takahashi	4. 巻 1
2. 論文標題 Breaking of odd magnetic-field dependence of surface chirality in magneto-electrolysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proc. on 11th Int. PAMIR Conf. on Fundamental and Applied MHD, (Reims, France, July. 1-5, 2019)	6. 最初と最後の頁 333-337
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 R. Morimoto, M. Miura, A. Sugiyama, M. Miura, Y. Oshikiri, . Mogi, S. Takagi, Y. Yamauchi, R. Aogaki	4. 巻 847
2. 論文標題 Theory of Microscopic Electrodeposition under a Uniform Parallel Magnetic Field - 2. Suppression of 3D Nucleation by Micro-MHD flow	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Electroanal. Chem.	6. 最初と最後の頁 113255
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jelechem.2019.113255	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Miura, A. Sugiyama, Y. Oshikiri, R. Morimoto, I. Mogi, M. Miura, S. Takagi, J. Kim, Y. Yamauchi, R. Aogaki	4. 巻 9
2. 論文標題 Excess Heat Production by the Pair Annihilation of Ionic Vacancies in Copper Redox Reactions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Sci. Rep.	6. 最初と最後の頁 13695
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-019-49310-x 1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 R. Morimoto, M. Miura, A. Sugiyama, M. Miura, Y. Oshikiri, . Mogi, S. Takagi, Y. Yamauchi, R. Aogaki	4. 巻 848
2. 論文標題 Theory of Microscopic Electrodeposition under a Uniform Parallel Magnetic Field - 1. Nonequilibrium Fluctuations of Magnetohydrodynamic (MHD) Flow	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Electroanal. Chem.	6. 最初と最後の頁 113254
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jelechem.2019.113254	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 茂木 巖
2. 発表標題 磁気電析における奇のキラリティの破れ
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 茂木 巖
2. 発表標題 磁気電析における奇のキラリティの挙動
3. 学会等名 2022年電気化学秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 茂木 巖
2. 発表標題 磁気電析におけるキラリティ対称性の破れ
3. 学会等名 第16回日本磁気科学学会年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 茂木 巖
2. 発表標題 マイクロ電極における磁気電析のキララル対称性の破れ
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 茂木 巖
2. 発表標題 磁気電析におけるマイクロMHD渦流の揺らぎとキララル対称性の破れ
3. 学会等名 第15回日本磁気科学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 茂木 巖
2. 発表標題 磁気電析のキララル対称性におよぼすマイクロ電極の効果
3. 学会等名 電気化学会第89回大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 茂木 巖
2. 発表標題 磁気電析のキララル対称性におよぼす添加剤の効果
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 茂木 巖
2. 発表標題 Breaking of odd magnetic-field dependence of surface chirality in magnetoelectrolysis
3. 学会等名 11th Int. PAMIR Conf. on Fundamental and Applied MHD, (Reims, France, July. 1-5, 2019) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 茂木 巖
2. 発表標題 磁気電解エッチングにおけるキラリティの磁場依存性の破れ
3. 学会等名 日本応用物理学会2019年秋季学術講演会 (北海道大学)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 茂木 巖
2. 発表標題 磁気電気化学キラリティにおけるキララル対称性の破れ
3. 学会等名 第14回日本磁気科学会年会 (長岡市)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 茂木 巖
2. 発表標題 マイクロMHD渦流のゆらぎとキララル界面形成
3. 学会等名 日本応用物理学会2020年春季学術講演会 (上智大学)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 茂木 巖
2. 発表標題 回轉磁気電析におけるキラル対称性の破れ
3. 学会等名 日本電気化学会2020年春季学術講演会（名古屋工業大学）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関