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

Breaking of Magnetic Field Dependence of Chirality in Magnetoelectrochemical Etching

[1]東北大金研，[2]職業大
○茂木巌[1]，青柿良一[2]，高橋弘紀[1]
[1]IMR Tohoku Univ., [2]Polytech. Univ.
°Iwao Mogi[1], Ryoichi Aogaki[2], Kohki Takahashi[1]
E-mail: mogi@imr.tohoku.ac.jp

1. はじめに　我々はこれまで，磁気電析が銅の電析膜の表面にキラリティを誘発することを見出してきた．キラリティの発現は，マイクロ MHD 渦流にマクロな垂直 MHD 対流が作用し，マイクロ MHD 渦流の対称性が破れることにより起こる．したがって，キラリティの符号は磁場の極性に依存する．事実，これまでほとんどの実験において磁場反転によりキラリティの符号も反転することが確認されている[1,2]．しかしながら，比較的弱い磁場領域においては，そのような磁場依存性が破れることを前回報告した．今回は，磁気電解エッチングにおいてキラリティの磁場依存性の破れを探索してみた．

2. 実験　磁気電解エッチング（MEE）は以下の手順で行った．はじめに 0.5 M 硫酸＋50 mM 硫酸銅水溶液中で，定電流 2 mA cm^{-2}，電気量 0.8 C cm^{-2} の銅の電析を行い，膜厚~300 nm の銅の薄膜を作製した．この膜を同じ溶液中で，定電流（3～31 mA cm^{-2}）で電気量 0.4 C cm^{-2} だけ電解エッチングを磁場中で行った．磁場は 1～5T で，ファラデー電流に平行(+)か反平行(–)に印加した．作製した MEE 膜を電極に用いて，アラニンのエナンチオマーのボルタモグラムを測定した．ボルタモグラムにおけるキラル挙動を定量化するために，*ee* (enantiomeric excess)を次のように定義した．$ee = (i_p^L - i_p^D) / (i_p^L + i_p^D)$，ここで i_p^L と i_p^D は L 体および D 体のピーク電流である．

3. 結果　+B および –B の磁場で MEE 膜の *ee* 値のエッチング電流依存性を調べた．+5T-膜では 20-30 mA cm^{-2} の電流域で D-活性が現れ，－5T-膜では，同じ電流域で L-活性が現れた．これは奇(odd)の磁場依存性を示している．ところが，3T-膜においては両方の磁場極性において，ほぼ全電流域で D-活性が観察され，奇の磁場依存性が破れることが分かった．磁場が比較的弱いときには，マイクロ MHD 渦流の強固な自己組織化状態が壊れ，揺らぎが大きくなることにより，キラリティの磁場依存性が破れるのではないかと推察している．この結果は磁気電析における奇の磁場依存性の破れと，ほぼ同じ結果である．

[1] I. Mogi, R. Aogaki, K. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 88, (2015) 1479-1485.
[2] I. Mogi, R. Morimoto, R. Aogaki, *Curr. Opin. Electrochem.* 7 (2018) 1-6.

© 2019年 応用物理学会