

マイクロ MHD 渦流のゆらぎとキラル界面形成

Fluctuation Effects of Micro-MHD Vortices on Chiral Surface Formation

¹東北大金研, ²職業大

○茂木 巖¹, 青柿 良一², 高橋 弘紀¹

¹IMR Tohoku Univ., ²Polytech. Univ.

○Iwao Mogi¹, Ryoichi Aogaki², Kohki Takahashi¹

E-mail: mogi@imr.tohoku.ac.jp

1. はじめに 我々はこれまで、磁気電析が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 [1,2]. 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（奇のキラリティ）が確認されている. しかしながら、銅の磁気電析で、塩化物イオンが吸着する系においては、奇のキラリティが破れることが見つかった. そこで、マイクロ MHD 渦流における揺らぎがキラル界面形成におよぼす影響について調べてみた.

2. 実験 銅の磁気電析を 50mM 硫酸銅+0.5M 硫酸水溶液中、直径 3 mm の白金ディスク電極を用いて定電流モードで行った. 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. 作製した磁気電析 (MED) 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の測定した. 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. 特異吸着の効果 +5T と -5T の磁場で、電析電流を変化させて磁気電析を行い、それぞれの磁気電析膜電極での *ee* を見積もった. 添加剤がないとき+5T-膜では、電流が小さな領域で D-活性が現れ、大きな領域では L-活性が現れる. -5T-膜では、+5T-膜とは逆のキラリティが現れ、奇のキラリティが観察された. 添加剤として Cl⁻を加えるとキラル挙動は劇的に変化した. Cl⁻の濃度が 0.13, 0.20 mM のとき+5T-膜, -5T-膜の両方で L-活性のみが現れ、奇のキラリティが破れる結果となった. 特異吸着があると、マイクロ MHD 渦流の構造に揺らぎが生じ、キラル対称性に影響をおよぼしていると考えた.

4. 弱磁場の効果 印加磁場を弱くしていくと、3T-膜までは、5T-膜と同じ奇のキラリティが観察された. 2.5T-膜では、両方の磁場極性において L-活性のみが現れた. 2T-膜においても奇のキラリティの破れが観察された. 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てくるため、キラリティの磁場依存性が破れるのではないかと推察される.

5. 特異吸着と弱磁場の重畳効果 Cl⁻の濃度を 0.2mM とし、磁場を 2.5T, 2T で磁気電析を行なったところ、すべての電析電流域に置いて、電析膜のキラリティは消失した. すなわち、ゆらぎの度合いが大きすぎるとキラル界面形成ができないことが判明した.

[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.