

L-乳酸ドーブ硫酸トリグリシンの 結晶育成と物理化学的性質

SATテクノロジー・ショーケース2017

はじめに

硫酸トリグリシン (Triglycine sulfate; TGS)は、Matthiasらによって1956年に発見されたOrder - Disorder型強誘電性結晶である[1]。相転移点 T_c は322Kであり、自発分極の向きは b 軸方向に平行であることが知られている。また1959年にはHoshinoらによって、TGS結晶が T_c 以下は $P2_1$ 、 T_c 以上は $P2_1/m$ の空間群に属することが報告された[2]。自発分極は、結晶格子中の3つのグリシン分子のうちの一つの分子のねじれが起因となっている(図1)。またTGSは高い焦電効果を持ち、赤外分光計の検知器として現在でも実用に供されている。さらに、強誘電相ではキラリティをもち、自発分極の反転に伴いキラリティが反転する性質を示すことが分かっている[3]。

TGSの焦電特性を高めることは、各種デバイスに応用するにあたり有効である。この効果を狙って、システインやニッケルを始めとする多くの有機物及び無機物がTGSにドーブされ、自発分極や誘電率等の物性が計測された。それらの中でもアラニンをドーブしたTGS (ATGS)は、単ドメインの形成や自発分極の増加など、有用な材料であると報告された[4]。しかし、ATGSの特性向上の機構は未だに解明されていない。本研究では分子構造に着目し、アラニン ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOH})\text{NH}_2$)のアミノ基がヒドロキシ基に置換された乳酸 ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$)をドーブしたTGS結晶(LLATGS)を育成し、その基礎的な物理化学的性質を明らかにしつつ、官能基の違いによるTGSの性能への影響を調べることを目的とした。

活動内容

1. L-乳酸ドーブTGSの結晶育成

TGSのモル濃度に対して、500, 750, 1000, 1250, 1500 mol%のL-乳酸をTGS溶液中でそれぞれ共存させ、室温で静置した。約20日間後、柱状で透明な結晶が得られた(図2(a))。これは、純粋なTGS結晶の晶癖である菱形とは大きく異なる結果であった(図2(b))。

2. L-乳酸ドーブTGSのL-乳酸の存在確認・ドーブ率測定

L-乳酸溶液は210 nm付近に正の円二色性(CD)を持つことが報告されている。この性質を利用し、育成した結晶を溶かした水溶液のCDを測定することで、結晶中のL-乳酸の存在を確認し、ドーブ率を算出した。仕込みの乳酸共存量とドーブ率の関係は1000 mol%付近で大きなドーブ率を示す興味深い結果が得られた(図3)。

3. L-乳酸ドーブTGSの単結晶X線解析

LLATGSの結晶構造を明らかにするためX線構造解析を行った。格子定数はどの結晶でも純粋TGSと有意な差がなかった。しかし、結晶全体のキラリティを決定するグリシンのねじれの方向が、L-乳酸のある程度のドーブ率を超えれば、L-乳酸のドーブによってLLATGSのキラリティを偏らせることができると示唆された(表1)。

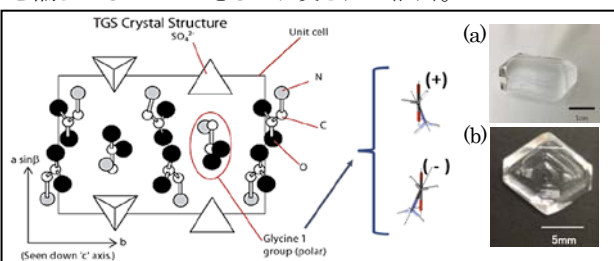


図1 強誘電性及びキラリティの起因となるTGS結晶中のグリシン分子のねじれ

図2 (a) 500mol% LLATGS と (b) 純粋 TGS

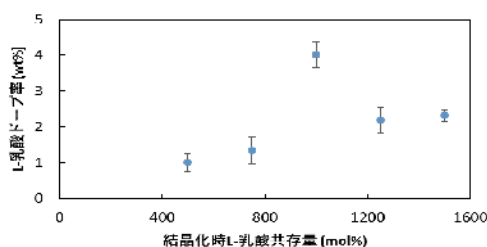


図3 L-乳酸の結晶育成時の仕込み濃度と LLATGS 結晶中の L-乳酸のドーブ率

表1 各共存率 L-乳酸ドーブ TGS のグリシン分子のねじれ角

L-乳酸共存率 (mol%)	R Factor	Flack Parameter	Glycine I ねじれ角(°)
500 [No.1]	0.0301	0.294(7)	-20.7(5)
500 [No.2]	0.0445	0.31(4)	-21.3(6)
500 [No.3]	0.0424	0.379(14)	20.5(6)
750	0.0392	0.189(13)	20.4(5)
1000	0.0400	0.230(15)	20.3(5)
1250	0.0370	0.192(12)	20.0(5)
1500	0.0362	0.141(13)	20.1(5)

参考文献

- (1) B.T. Matthias *et al.*, *Phys. Rev.*, **103**, 262 (1956)
- (2) S. Hoshino *et al.*, *Phys. Rev.*, **115**, 323 (1959)
- (3) J. Kobayashi *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **69**, 409 (1991)
- (4) P. J. Lock, *Appl. Phys. Lett.*, **19**, 390 (1971)

代表発表者 川谷 友郎 (かわたに ともろう)
所 属 早稲田大学先進理工学部 生命医科学科
学部 4 年 生物物性科学研究室
問合せ先 〒162-8480 東京都新宿区若松町 2-2
先端生命医科学センター (TWIns) 02C214 号室
TEL & FAX : 03-5369-7327
E-mail : tomorrow.kawatani@gmail.com

■キーワード: (1) L-乳酸ドーブ硫酸グリシン結晶
(2) 強誘電性
(3) キラリティ

■共同研究者:
寺沢 有果菜 早稲田大学大学院 生命医科学専攻
石川 和彦 早稲田大学大学院 生命医科学専攻
朝日 透 早稲田大学大学院 生命医科学専攻
一木 正聡 産業技術総合研究所 集積マイクロシステム
研究センター