

## 参考資料：水の巨大なポッケルス効果の発見[1]

電気光学効果は光通信での電気-光信号変換に必須のもので、印加電場の強さに比例して屈折率が変化するポッケルス効果を示す結晶が使われている。電場による屈折率変化の比例係数であるポッケルス係数の大きい物質の探索は光電子工学の最重要課題の一つとなっている。今回、徳永准教授らは、電極界面の水がわずか1Vの電圧を加えることで0.1（水の屈折率1.33）もの屈折率変化を起こすことを発見した。

そもそも、光は本来まっすぐ進むが、ある物質中から他の物質中に伝播する際に境界面で曲がる。この現象のことを『屈折』と呼ぶ（図1）。『屈折率』は屈折の際の光の“曲がり具合”を意味する[2]。本来この『屈折率』はそれぞれの物質に対して固有のものだが、電場を与えるとその屈折率が変化する現象を電気光学効果という

[3]。この現象の内その屈折率の変化が電場に対して比例的に起こり、電場の向きを変えただけで屈折率が変化するものを『ポッケルス効果』と呼んでいる（図2）。

水は電気を通す性質があるために屈折率変化を誘起するほどの高電場を加えることが難しいこと、“水”全体では対称的な構造を持っているなどの理由から、水のポッケルス効果は、これまで測定例はなかった。徳永准教授らは、電解質水溶液中の電極[4]に数Vの電圧を加えると、水-電極界面に数nmの厚さの電気二重層[5]という薄層ができるという性質を利用することで、問題となっていた“水”の対称的な構造を崩して、初めて水のポッケルス効果を測定することに成功した（図3）[6]。ポッケルス効果の大きさは実用化されている代表的な電気光学結晶の10倍~20倍にも達する[7]。

この結果は、特殊な構造の結晶作成の必要がない安価で画期的な電気光学素子への応用の可能性を拓くのみならず、水の電気分解や光分解などの水に関わる固体-液体界面での化学反応[8]のメカニズムを探るための新しいプローブとして貢献できる成果である。

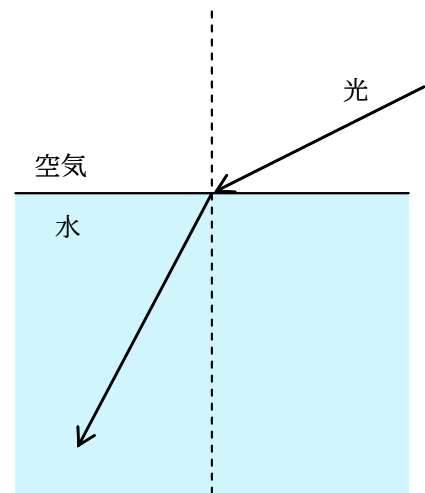


図1. 屈折について。例として空気中から水に光が伝わるのを例として挙げれば上の図のように空気と水の境界面で光が曲がっている。

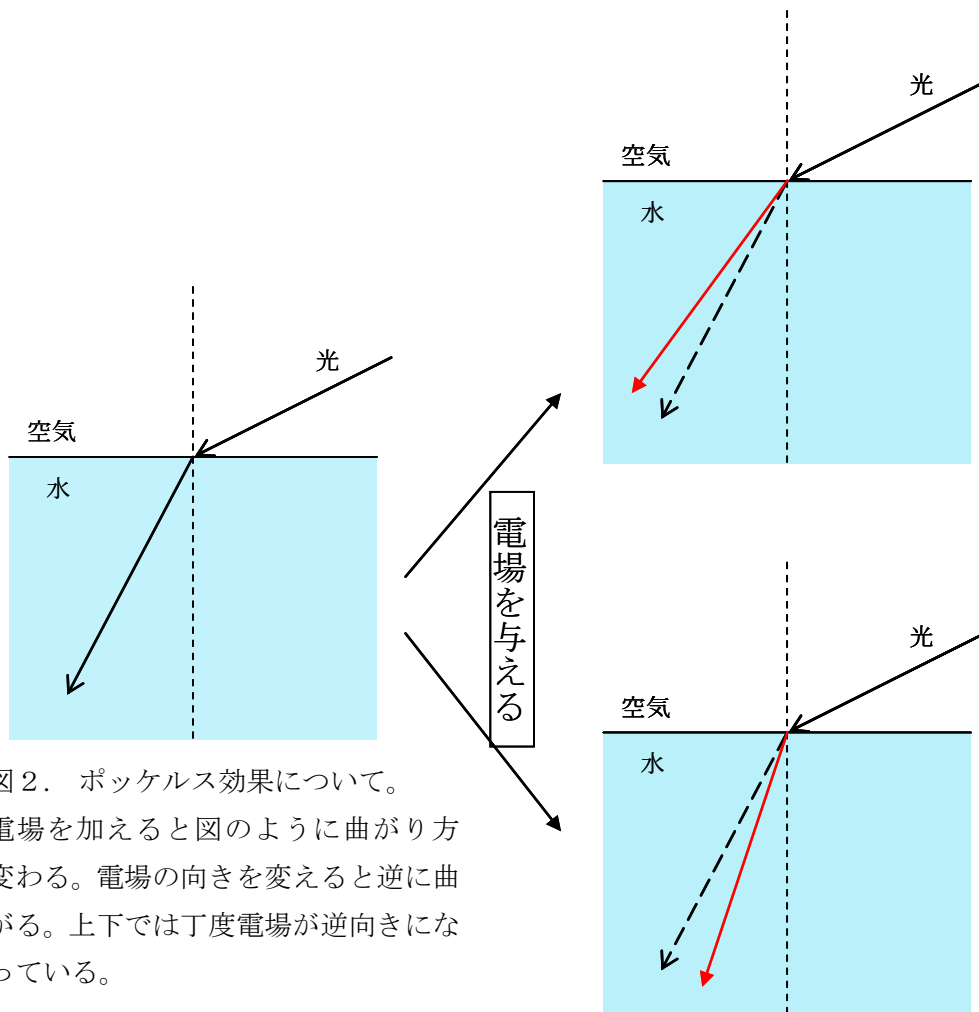


図2. ポッケルス効果について。  
電場を加えると図のように曲がり方  
変わる。電場の向きを変えると逆に曲  
がる。上下では丁度電場が逆向きにな  
っている。

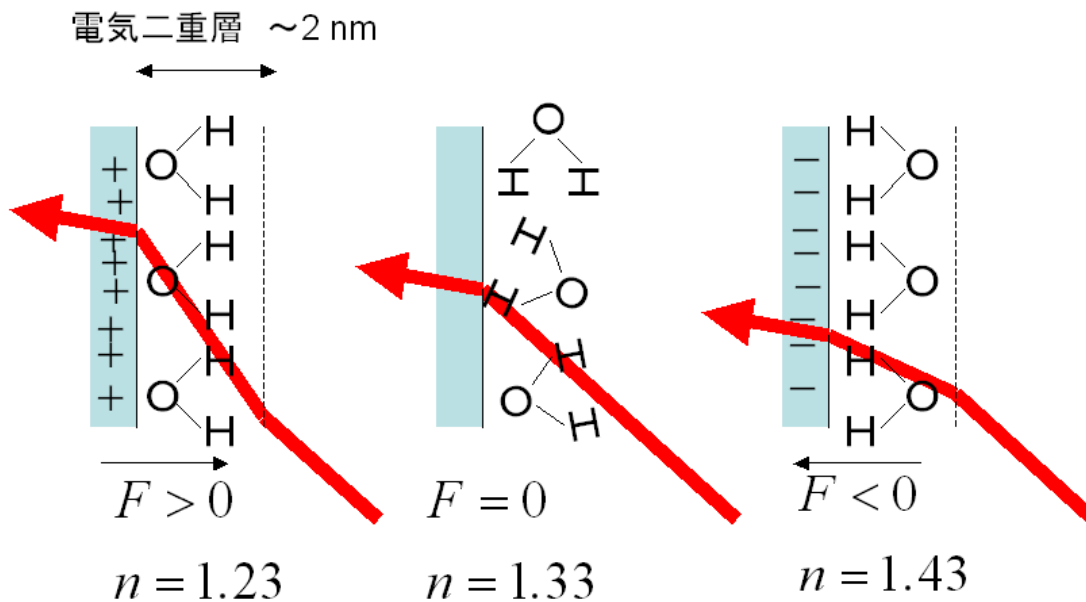


図3. 発見した現象を説明する図 (H-水素原子、O-酸素原子 F:印加電場 n:水の屈折率 赤線:光ビーム 実際は図のようなビームの空間的なシフトを測定したのではなく、薄層の透過スペクトルに観測される干渉縞の屈折率変化に伴う波長シフトを測定した。水分子の様子は想像図であるが、この図に近いと考えている)

[1]論文題名：Gigantic optical Pockels effect in water within the electric double layer at the electrode-solution interface

掲載誌：Phys. Rev. B 77, 241401(R) (2008).

著者：Yugo Nosaka, Masashi Hirabayashi, Takayoshi Kobayashi, Eiji Tokunaga

[2] 物質中での光の速さ（波長）は屈折率が大きいと遅く（短く）なる。屈折率は物質中の電子が光（電磁波）の高周波電場に追従して動くことから生じていて、物質中の電子の性質を反映している。

[3]水の電気光学効果のうち、屈折率変化が電場の二乗に比例するカー効果については、超短パルスレーザーの集光で高電場を発生することで測定されていた。

[4]今回使用した電極は液晶パネルやタッチパネルに使用されている透明導電性膜ITO（酸化インジウム  $\text{In}_2\text{O}_3$  に数%の酸化スズ  $\text{SnO}_2$  を添加した化合物。Indium Tin Oxide）である。

[5]電解質水溶液中の電極に電圧を印加すると、水-電極界面に電場の集中した数 nm の厚さの電気二重層という薄層ができる。そこでは電極表面電荷と反対電荷の電解質イオンが電極表面近傍に移動して一種のコンデンサを形成し、1V程度の電圧の印加で  $10^9 \text{V/m}$  もの高電場を容易に得ることができる。

[6]実際には電極側の表面にも空間電荷層という電場の集中した層ができ、そこでも屈折率変化が起こるため、水の屈折率変化のみを紛れなく分離して測定することがもっとも難しい点であった。ITO表面の空間電荷層(厚さ 30nm)のポッケルス係数が水に匹敵する大きさを示すことも今回初めてわかった。特に、光通信で重要な  $1.3 \mu\text{m}$  の波長で大きな値を持っていることは応用上重要である。

[7]測定したポッケルス係数の大きさは  $r_{13}=(2.0\pm 0.3)\times 100 \text{ pm/V}$ 、 $r_{33}=(2.5\pm 0.6)\times 100 \text{ pm/V}$  で、典型的な電気光学結晶  $\text{LiNbO}_3$  の10倍~20倍の値である。応答速度は、今回の実験では電解質イオンが移動して電気二重層が形成する速度で制限され、数 100Hz で急速に小さくなったが、ポッケルス効果のメカニズムが水分子の双極子の配向によるものなら、水の回転周波数から潜在的にはGHzの応答が期待でき、ナノスケールの空間に水を閉じ込めたマイクロ電気光学素子が実現する可能性がある。

[8] 電気二重層はあらゆる電気化学反応の舞台であり、そこでの水の物性の解明は反応の原子レベルでの理解のために欠かせない。例えば、水分子の電極界面での電気分解・光分解は電気二重層内で起こるが、その原子レベルの機構はまだ解明されていない。電気二重層内での水の構造の研究はこうした反応を理解するために重要である。近年、バルク水での水分子のクラスター構造についての理解を元に、水のナノスケール空間での構造として、CNT中のアイスナノチューブや、水分子を特異的に透過させる生体膜の水チャンネルであるアクアポリン中の水の構造など、新たな発見が相次いでいるが、電気二重層内の水の構造は未だに不明な点が多い。水のポッケルス効果は電極界面の水の秩序構造から生じる水の電子的性質の高感度なプローブとなり得る。