

から素元波が発生し、それらの重ね合わせで進行する光波の振幅が決まると考えています。この考え方で、波長程度の開口を通る波が回折することが説明できます。可視光の光が直進するように見えるのは、波長が0.3~0.7 $\mu\text{m}$ と短いので、1mmオーダー以上の開口では回折効果が顕著に表れないためです。次に、光と物質の相互作用ですが、これは波長の長い電磁波である電波が、アンテナ中の電子を振動させることで受信され、アンテナの電子を振動させて送信される原理と基本的に同じです。光の場合は周波数が極めて大きい(~500THz, テラヘルツ, テラは $10^{12}$ )のが異なるだけで、物質中の電子を電場で振動させるのに変わりはありません。この現象は数式では、

$$p = \alpha E \quad (3)$$

と表されます。ここで $E$ は光の電場、 $p$ は誘起双極子モーメント(電場によって誘起された電荷分布の正負の偏りで、電荷 $\times$ 変位した距離で定義される)で、 $\alpha$ を分極率と言います。物質を構成する単位である原子や分子について(3)が成り立ち、それらの密度を $N$ とすると、巨視的な分極 $P (=Np)$ は、

$$P = \varepsilon_0 \chi E \quad (4)$$

で表されます。ここで $\chi (= \frac{N\alpha}{\varepsilon_0})$ 、 $\varepsilon_0$ は真空の誘電率)を電気感受率(光の周波数の電場に対するとき、特に光学的感受率と呼ぶ)と言います。この式は、分極は光の電場に比例して生じ、光の電場が振動するのに応じて分極も光の周波数で振動することを示しています。光の周波数に追従して振動できるのは質量の軽い電子だけであり、このような分極を電子分極と言います。

振動する電子は、アンテナが電波を放出するように、同じ周波数の電磁波(2次電磁波)を再放出します。ホイヘンスの原理に従って、これらと物質がないときの進行電磁波の振幅が重ね合わされたものが新たな光の振

幅になると考えることができ、波面上のすべての点からの2次電磁波の寄与を計算すると、2次電磁波の位相が進行波と90度遅れて重ね合わされることがわかります。これにより、新たな光の波面で位相の遅れが生じます。これが、光の位相速度が遅くなる原因です。以上より、屈折率というのは電子の分極率に依存していて、光の周波数での分極率が大きいほど、屈折率が大きいことが予想されます。実際、屈折率は、

$$n = \sqrt{1 + \chi(\omega)} \quad (5)$$

と表されます。ここで $\chi$ が周波数 $\omega$ の関数になっていますが、この周波数依存性を決めるのが物質の構造です。どんな物質でも、光の周波数に追従して動いて分極を生じることができるのは電子なので、屈折率に寄与するのは電子分極率である、ということが出来ます。電子分極率が周波数に依存することから、いわゆる光の屈折率の分散(光の波長が短いほど屈折率が大きい-虹の原因)が説明されます。周波数をもっと低ければ、電子分極だけでなく、重い原子が動くイオン分極や配向分極も寄与できます。イオン分極とは、物質中の正負に帯電した原子が変位することによるもので、配向分極とは物質が双極子モーメントを持っている分子から構成されているとき、その分子が回転して双極子モーメントを電場の向きに揃えることによります。GHz以下の低い電磁波の周波数では、屈折率ではなくその2乗で与えられる誘電率を用いるのが普通です。水は液体の中で異常に大きな静的誘電率( $\equiv n^2 \sim 80$ )を持っていることが知られていますが、これには配向分極、イオン分極、電子分極、すべての寄与が入っています。水の静的誘電率が大きいのは、水分子が大きな双極子モーメントを持っているために配向分極の寄与が大きく、加えて分子間の相互作用で分子の配向が強め合うため、と理解されています<sup>2)</sup>。

## 電気光学効果

ここから本題に入りますが、最初に触れたように我々の研究グループは最近、水の屈折率が電圧を印加すると変化するという現象を発見しました。この現象の特徴は、図2にあるように電場の大きさが同じで向きを変えただけでも屈折率が変化することです。同様の現象は特別な種類の結晶で知られていて、発見者の名前にちなんでポッケルス効果と呼ばれています。実は、先に分極が電場に比例すると書きましたが、電場が強くなるとこの比例関係がくずれて、

$$P = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 \dots) \\ : \chi = \chi^{(1)} + \chi^{(2)} E + \chi^{(3)} E^2 + \dots \quad (6)$$

のように、電場の2乗や3乗に比例する分極が現われます。これに対応して、屈折率 $n$ も電場 $E$ を用いて、

$$n = n_0 + n_1 E + n_2 E^2 + \dots \quad (7)$$

と表すことができ、この式の第2項、 $E$ に比例して屈折率が変化する項がこの効果を表します。 $n_1$ がポッケルス係数です(厳密な定義 $r_{ij} : n = n_0 - \frac{1}{2} n_0^3 r_{ij} E_j$ )。ここで、 $E$ は外からかけた電場だけでなく、光の電場でもかまいません。レーザー光を集光すると、非常に強い電場が試料に印加されたことと同じになり、第3項の効果が光自身の電場で発現することがあります。この効果をカー効果と言いますが、水においても観測されています。しかし第2項については、光の電場は交流電場で正負の電場による変化が時間平均すると相殺してしまうために、光自身の電場では観測できません。カー効果についてはすべての物質が持っている性質で、通常は光の強度が弱いために観測されない、と言えますが、ポッケルス効果についてはその物質に特別な性質、反転対称性がない、を持っていることが必要になります。先に特別な種類の結晶で、と言ったのはこのことを意味します。ポッケルス効果を

示す物質には、KDP(リン酸二水素カリウム:  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )やLiNbO<sub>3</sub>(ニオブ酸リチウム)という結晶が知られていて、ポッケルス係数の大きさは10pm/V程度です。したがって、 $n$ を0.1変化させるために0.01V/pm、つまり0.01V/ $10^{-12}\text{m} = 10^8\text{V/cm}$ の電場をかけなければなりません。言い換えるとポッケルス効果の観測には非常に大きな電場が必要になります。

電場によって物質の屈折率や吸収係数が変化する現象を一般に電気光学効果と言いますが、この効果も現代社会を支える基盤技術の一つとして実用化されています。先に光通信について触れましたが、現在のところ通信端末での信号処理は電気信号で行っていますので、光ファイバーケーブルで信号を乗せた光を伝送するために、電気信号と光信号の間の変換が必要になります。特に送信側でGHz(Gigabits per second)以上の高速の変調信号を光に乗せる際に、LiNbO<sub>3</sub>などのポッケルス効果を有する電気光学結晶が実用化されています<sup>3)</sup>。より大容量の通信を行うために、GHzからTHzで応答し、大きなポッケルス効果を示す安価な電気光学結晶が求められています。ポッケルス係数の大きい物質の探索は光電子工学の重要課題の一つとなっています。

## 電気二重層内の水の巨大なポッケルス効果

これまでの議論から、水のポッケルス効果の観測は困難であることがわかります。なぜなら、水は導電性を持つために高電場を印加できないこと、水分子自身は双極子モーメントを持っているために反転対称性がないのですが、液体の水の中では水分子はランダムな向きを向いていて巨視的な反転対称性があること、この2つの理由のためです。このために、これまで報告はありませんでした。

我々はITO(酸化インジウムIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に数%の酸化スズSnO<sub>2</sub>を添加した化合物。Indium Tin Oxi-