

電気二重層内の水の巨大な電気光学効果

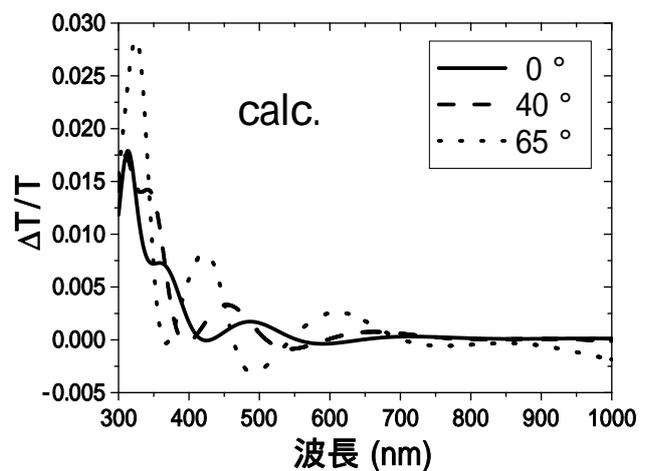
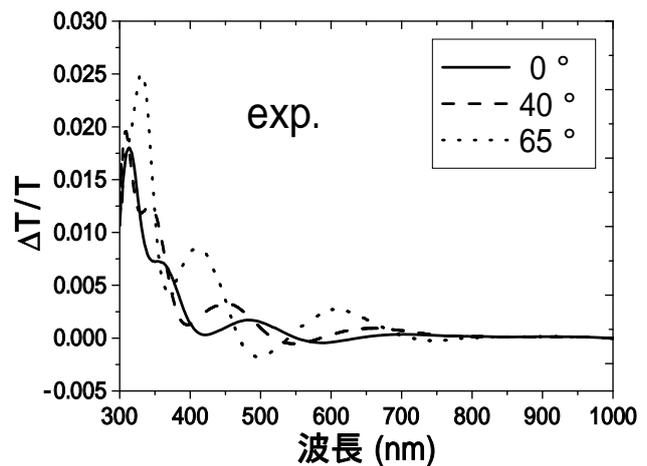
理学研究科 物理学専攻 徳永英司

バルク電解質水溶液と電極との界面には電場がナノスケールの薄層に集中した電気二重層ができる。電気二重層はあらゆる電気化学反応の舞台であり、そこでの水の構造・性質・電極との相互作用の解明は電気化学反応のミクロなレベルでの理解に重要である。例えば、水分子の(半導体)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、その分子レベルの機構はまだ解明されていない。電気二重層内の水は秩序構造により配向の自由度や格子振動の自由度が凍結され、静的誘電率がバルク水の80から10以下になると報告されている。すなわち、主に電子分極の自由度のみが残り、バルク水の光学的誘電率に近づく。しかし、電気二重層内の水の光学的誘電率が、バルクの値と等しいかどうかは自明ではない。

界面で秩序構造をとった水の電子状態を反映する水の光学的性質については、特に実験的研究の少なさから、ほとんど報告がない。

電気二重層内の水の電子状態を反映する電子応答は電子分極率で表され、可視光領域での屈折率の測定によって調べることができる。実際には屈折率の絶対値の測定は困難なので、電極への電場印加による電気二重層内の水の屈折率変化を測定することになる。これは電場に比例する屈折率変化-ポッケルス効果-であるが、水のポッケルス効果についてはこれまで報告がなかった。その理由は、水の導電性から屈折率変化を誘起するほどの高い電場を印加することが困難であり、かつバルク水は巨視的な中心対称性があるため一次の電気光学効果を示さないからである。

そこで我々はマルチチャンネルロックインアンプによる非線形分光システムを用いた測定を行い、巨視的中心対称性が破られた電気二重層内の水のポッケルス効果を初めて評価することに成功した。その値は $r_{33}=214\text{pm/V}$ 、 $r_{13}=171\text{pm/V}$ と見積もられ、代表的な電気光学結晶 LiNbO_3 のポッケルス係数の20倍近い値であることがわかった。



図：透明電極 (ITO、膜厚 300nm) の干渉縞が、界面の電気二重層内の水の電気光学効果によりシフト。S 偏光の透過率変化の入射角依存性もよく計算で再現される。