

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

【1】電気二重層内の水の巨大な電気光学効果

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。電気二重層内の水は秩序構造により配向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(図1)。その値は $r_{13}=2.0 \times 100 \text{ pm/V}$ 、 $r_{33}=(2.5 \pm 0.5) \times 100 \text{ pm/V}$ 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

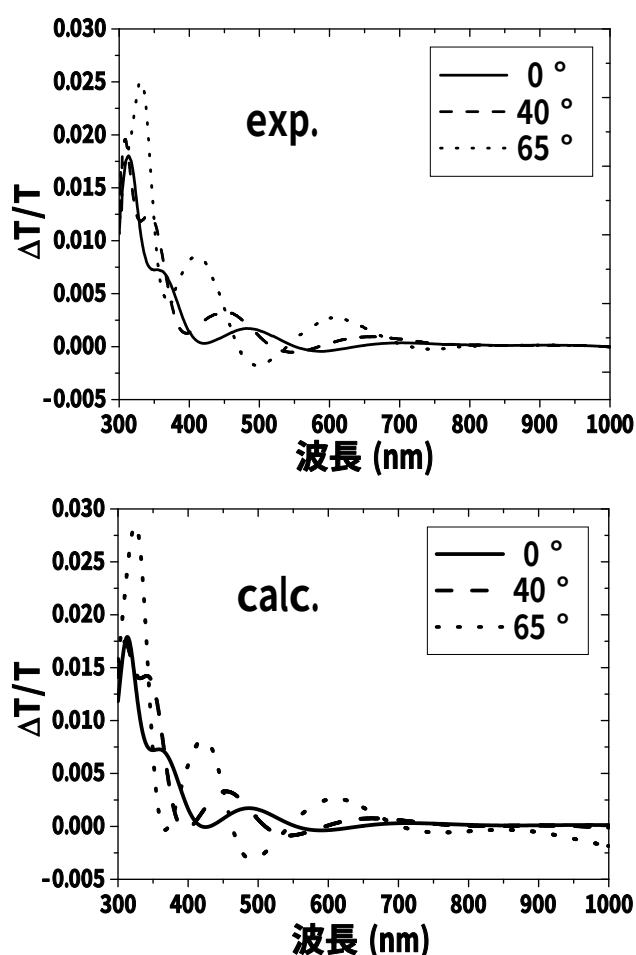


図1 透明電極 (ITO、膜厚 300nm) の干渉縞が、界面の電気二重層内の水の電気光学効果によりシフト。S偏光の透過率変化の入射角依存性もよく計算で再現される。

わかった。

【2】希土類禁制 4f-4f 遷移による励起状態吸収分光

希土類イオンの電子配置は $Xe(5s^25p^6)4f^n$ のようになる。 $(5s^25p^6)$ は空間的に $4f^n$ 電子の外側に広がっており、この $(5s^25p^6)$ 閉殻構造による遮蔽効果(screening)がおこり、 $4f^n$ 電子は格子振動や隣接原子との静電相互作用が弱くなる。さらに 4f-4f 遷移は同じ parity 間の遷移であるため光学遷移禁制となるが、奇 parity の potential と 4f 準位と許容な準位を介して遷移が僅かに許される。希土類イオンはこの遮蔽効果と parity 禁制から非常に細い均一幅をもち、固体・液体中においても自由イオンと同程度の線幅であり発光量子効率も高いので、蛍光体やレーザー媒質、光通信に於ける光増幅 fiber (EDFA) に使われている。そこで我々は希土類イオンにおける励起状態吸収(ESA)に注目した。ESA は応用面での重要性として①ESA を用いての効率的な光励起の実現②ESA によるレーザー損失機構の解明③高効率の up-conversion 蛍光体の探索などがある。

本研究では Eu^{3+} 、 Tb^{3+} について pump-probe 法と double-lock-in 検出により光励起定常状態での透過光と基底状態での透過光の差を観測し、禁制 4f-4f 遷移に由来する ESA の検出に成功した(図2)。希土類は ms 程度の緩和時間をもつ最低励起状態があるので、定常光励起ではこの準位に population が集中するため測定が可能である。これは可視光領域で多数の発光線を有する希土類の 4f-4f 励起状態間遷移による微弱な吸収(これによる透過光強度変化は発光強度の $10^{-1} \sim 10^{-2}$)の初めての観測で、希土類の励起状態間遷移の振動子強度を系統的に測定することもできる。 Eu^{3+} では基底状態吸収(GSA)と ESA がほぼ相似系であり、始状態が異なるにもかかわらず、相対強度のみ異なっていた(図3)。 Tb^{3+} では GSA で観測される f-d 遷移が ESA では観測されず、GSA で強い f-d 遷移に埋まって観測できなかった f-f 遷移を検出できた。

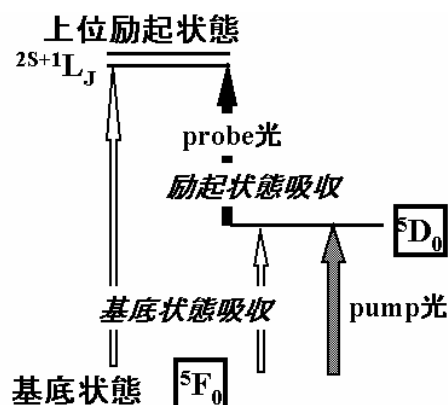


図2 Eu^{3+} エネルギー準位と実験概要

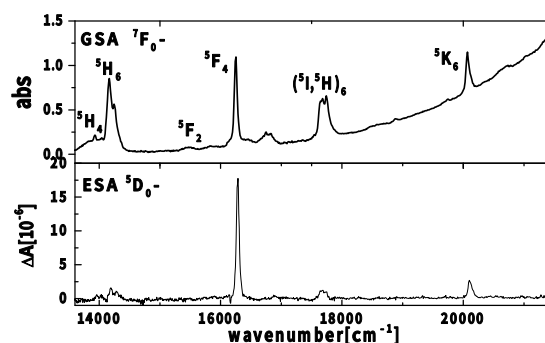


図3 $EuCl_3(aq)$ の GSA(上図)と ESA(下図)

【3】緑藻による光水素発生

前年度、緑藻クラミドモナスで二段階水素発生法を導入し、光水素発生に成功したが、実用上は克服すべき課題が多い。そこで、光水素発生能が高い個体や hydrogenase が酸素に阻害されない個体の探索あるいは進化を加速させての選別を計画している。そのための第一歩として、単一細胞操作のための新型マイクロ化学チップを開発し、一細胞のトラップに成功した。