

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05134

研究課題名(和文) 気液界面の水の異常に巨大な電気光学応答

研究課題名(英文) Anomalous large electrooptic response of water at the air-water interface

研究代表者

徳永 英司 (Tokunaga, Eiji)

東京理科大学・理学部第一部物理学科・教授

研究者番号：70242170

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：界面垂直電場による気水界面のポッケルス効果について、以下を明らかにした。AC電場に直流電場を重ねると信号が増強、変調周波数が低いほど信号が大きい、水面にマイクロメーターの上下動がある、プローブ光ビーム径より大きい検出面を持つ光検出器でも信号は観測され気水界面の水の屈折率変化によるポッケルス効果は存在。

界面平行電場印加による気水界面の水の異常に大きいポッケルス効果、水素結合をするメタノール、エタノールも透明電極界面で大きなポッケルス係数を有すること、電極からミリメートル離れたバルク水領域でも、交流電場下ではイオン濃度に偏りのある拡散層がバルク水領域まで浸透してポッケルス効果が起こること、を実証。

研究成果の概要(英文)：We examined why the signal reproducibility is low about the Pockels effect of the air/water interface with an electric field vertical to the interface and clarified:

(1)When DC electric field is superimposed on AC field, signal is increased.(2)The lower the modulation frequency, the larger the signal.(3)There is a vertical movement of the water surface on the order of micrometer.(4)Since the signal is observed with a photodiode having a detection area larger than the probe beam size, there is a true Pockels effect due to the refractive index change at the air-water interface, not influenced by the vertical movement.It is found that water at the air-water interface shows an anomalously large Pockels effect with an electric field applied parallel to the interface, methanol and ethanol also have a large Pockels coefficient at the liquid-electrode interface, and the Pockels effect occurs in bulk water because the charged diffuse layer expands to bulk region under an AC electric field.

研究分野：光物性

キーワード：水 電気光学効果 ポッケルス効果 気水界面 固液界面 水素結合 電気二重層

1. 研究開始当初の背景

2 次の非線形光学効果であるポッケルス効果は(1 次の電気光学効果) 電場に比例する屈折率変化が起こる現象で、電場の向きが反転するだけで屈折率変化の符号が反転するという著しい特徴を持つ。これまで巨視的反転対称性が破れている固体結晶でしか報告がなかったが、我々が初めて水が電極界面でポッケルス効果を示すことを発見し、研究を続けていた。

ごく最近、気水界面の水のポッケルス効果を発見し、実用化されている電気光学結晶よりも一桁大きいとこれまで報告してきた電極(固液)界面の水のポッケルス効果よりも、さらに大きい可能性がある実験データを得ていた。これが本当かどうかを確かめる必要があった。

さらに、水のポッケルス効果の大きさを予測できるような微視的な物理理論はまだ追究されていない。そこで、ポッケルス効果に電極材料依存性や溶媒の種類依存性がないかを調べ、どのような物性がポッケルス効果に寄与しているかを実験的に明らかにすることが必要である。

2. 研究の目的

気水界面の水のポッケルス効果の大きさを確定し、そのミクロのメカニズムを明らかにする。電極界面の水のポッケルス効果についても、その増大因子を実験的に探求する。

3. 研究の方法

水あるいは電解質水溶液に交流電場を印加して、可視光の波長での屈折率変化を検出する。検出方法は白色光またはレーザーの透過率や反射率変化を用いる。反転対称性の破れた気液界面、固液界面の水が起こす電場に比例した屈折率変化の大きさ(ポッケルス係数)を界面にかかる電圧の大きさ、界面層の厚さを推定して導出する。

(A) 気水界面に垂直な電場による水のポッケルス効果

水面をはさむように水面に平行に電極を配置して交流電場を印加し、水面の透過光または反射光の強度変化を測定。同時に静電力による水面の上下動があれば検出できるように、レーザー光を水面で反射させて位置センサでレーザー変位を測定。

(B) 気水界面に平行な電場による水のポッケルス効果

水面に垂直に電極を2枚立てて、水面に平行に交流電場を印加し、水面に垂直に入射した白色光の透過率変化スペクトルを測定

(C) 酸化物透明電極に垂直な電場による電極界面の電気二重層内の溶媒のポッケルス効果

電解質(LiCl)を溶かした水や極性有機溶媒に2枚の酸化物(ITO)透明電極を1mm程度のスペーサをはさんで浸して交流電場を印加し、溶媒中で片側の電極を垂直に透過させた白色光の透過率変化スペクトルを測定

(D) 2つの電極にはさまれたバルク水のポッケルス効果

2枚の電極を水に鉛直に互いに平行になるように浸して、電極の間を平行に通るようにレーザー光を通過させる。交流電場を印加したときに電極間に屈折率勾配が発生すればレーザービームが偏向する。この偏向をSagnac干渉計を用いて高感度に測定する。

4. 研究成果

(A) 界面垂直電場印加による気水界面のポッケルス効果について、信号の再現性が不十分であるという問題の解明に取り組み、以下を明らかにした。しかし、液面上下動などの影響を排して、正味のポッケルス効果の大きさを見積もるところまでは達成できなかった。

(1) AC 電場に直流電場を重ねると信号が増強。

(2) 変調周波数が低いほど信号が大きい。

(3) 透過率変化も反射率変化も起こる。反射率変化の周波数依存性は、入射角によって異なる。

(4) 液面にマイクロメータオーダーの上下動がある。(1)の場合、変調周波数 f に同期して起こる。

(5) プロブ光ビーム径よりも十分に大きい検出面を持つフォトダイオードでも信号は観測されるので、液面上下動による影響でない、気水界面の水の屈折率変化によるポッケルス効果は存在す

る。

以上に加えて、以下の成果を挙げた。

- (B) 界面平行電場印加により、気水界面の水が異常に大きいポッケルス効果を示すことを発見した。この場合は再現性の問題はないが、平行電場では電場の向きの変化で界面の反転対称性は破れないのでポッケルス効果は起こらないという問題がある。これについて、電極が有限サイズでわずかでも電極配置の対称性が破れていると界面垂直電場の寄与があることからポッケルス効果の発生は説明できることを示したが、ポッケルス係数の大きさが電極界面の水のそれよりも3桁よりも大きい値 ($>1.4 \times 10^5$ pm/V) を示すことは説明できていない。
- (C) 酸化物透明電極界面の電気二重層内の有機溶媒のポッケルス効果を調べ、水だけでなく水素結合をするメタノール、エタノールも大きなポッケルス係数を有していること、極性溶媒だが水素結合しないDMSOでは桁違いに小さいことを発見し、溶媒のポッケルス係数の大きさが(水素結合の強さ)/(粘性の大きさ)でスケールされることを見出した。水・メタノール・エタノール・DMSOの値はそれぞれ230 pm/V, 200 pm/V, 84 pm/V, 20 pm/Vである。メタノールとエタノールは物性が非常に似ている溶媒で、ポッケルス係数に2倍以上の差があるのは著しい差であると言える。知られている物性で2倍も違いのあるものは粘性くらいしかないことが上記スケール則のヒントになっている。
- (D) 電極からミリメートルオーダーで離れているバルク水領域でも、交流電場下

では電気二重層の形成が過渡的になり、イオンの正負の濃度に偏りのある拡散層がバルク水領域まで浸透することで反転対称性が破れるというメカニズムによるポッケルス効果を実証し、異常ポッケルス効果と名づけた。ITO電極とPt電極を比較すると電極界面でもバルク水でも、ITOを使用した場合のほうが桁違いにポッケルス効果の大きいこと、信号強度の交流電場の周波数依存性が電極界面とバルク水では相補的になっていること、などがバルク水のポッケルス効果の上記メカニズムの決定的な実験的証拠となっている。この結果は同時にポッケルス効果には電極材料依存性があることを示し、(C)で水素結合性の溶媒でポッケルス効果が大きい、(D)で酸化物電極のほうがポッケルス効果が大きい、ことから、電極と溶媒分子との水素結合による相互作用が重要な役割を果たしている可能性が示唆される。

これら(B,C,D)の成果は論文で公表済みである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 3 件)

- (1) S. Yukita, Y. Suzuki, N. Shiokawa, T. Kobayashi, and E. Tokunaga, Mechanisms of the anomalous Pockels effect in bulk water, *Optical Review* 25, 205-214 (2018).
10.1007/s10043-018-0407-6
査読有
- (2) H. Kanemaru, S. Yukita, H. Namiki, Y. Nosaka, T. Kobayashi, and E. Tokunaga, Giant Pockels effect of polar organic solvents and water in the electric double

layer on a transparent electrode,
RSC Advances 7, 45682 – 45690 (2017).
10.1039/c7ra05875f

査読有

(3)Y. Suzuki, K. Osawa, S. Yukita, T. Kobayashi, and E. Tokunaga,
Anomalously large electro-optic Pockels effect at the air-water interface with an electric field applied parallel to the interface,
Applied Physics Letters 108, 191103 1-5 (2016).

10.1063/1.4949273

査読有

〔学会発表〕(計 5 件)

(1)気液界面に垂直な電場による反射型の水のポッケルス効果
〔共同発表者名〕羽山 大介, 瀬戸 啓介, 小林 孝嘉, 徳永 英司
〔学会・会議名〕日本物理学会 第 73 回年次大会
〔発表日付〕2018 年 3 月 22 日

(2)気液界面に垂直な電場による水のポッケルス効果 II
〔共同発表者名〕羽山 大介, 瀬戸 啓介, 小林 孝嘉, 徳永 英司
〔学会・会議名〕日本物理学会 2017 年秋季大会
〔発表日付〕2017 年 9 月 23 日

(3)気液界面に垂直な電場による水のポッケルス効果
〔共同発表者名〕羽山 大介, 鈴木 優人, 瀬戸 啓介, 小林 孝嘉, 徳永 英司
〔学会・会議名〕日本物理学会第 72 回年次大会
〔発表日付〕2017 年 3 月 19 日

(4)バルク水の異常ポッケルス効果の電極依存性
〔共同発表者名〕雪田 俊平, 塩川 直幸, 鈴木 優人, 小林 孝嘉, 徳永 英司
〔学会・会議名〕日本物理学会 2015 年秋季大会
〔発表日付〕2015 年 9 月 18 日

(5)界面平行電場による気水界面のポッケルス効果

〔共同発表者名〕鈴木 優人, 雪田 俊平, 小林 孝嘉, 徳永 英司
〔学会・会議名〕日本物理学会 2015 年秋季大会
〔発表日付〕2015 年 9 月 18 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称: 信号検出装置及び方法
発明者: 瀬戸 啓介 徳永 英司 庭瀬 暁隆
権利者: 東京理科大学
種類: 特許
番号: 特願 2016-38306
出願年月日: 平成 28 年 2 月 29 日
国内外の別: 国内

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/eiji/>

6. 研究組織
(1)研究代表者
東京理科大学・理学部第一部物理学科・教授
徳永 英司
(Tokunaga Eiji)

研究者番号: 70242170

(2)研究分担者
()

研究者番号:

(3)連携研究者
()

研究者番号:

(4)研究協力者

()