

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月19日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(c)

研究期間：2009～2011

課題番号：21540326

研究課題名（和文） 電気二重層内の水の巨大な電気光学効果

研究課題名（英文） Gigantic Pockels effect in water within the electric double layer

研究代表者

徳永 英司 (TOKUNAGA EIJI)

東京理科大学 大学院理学研究科 物理学専攻 准教授

研究者番号：70242170

研究成果の概要（和文）：

電気二重層の水の巨大なポッケルス効果のメカニズムを解明するために、ポッケルス係数の電極依存性、溶媒依存性を調べた。ITO以外の電極である GaN、TiO<sub>2</sub> 電極界面の水のポッケルス効果、水以外の極性溶媒の ITO 電極界面でのポッケルス効果を調べた。電極依存性については GaN： $r_{13}=0.18 \times 100 \text{ pm/V}$ 、TiO<sub>2</sub>： $r_{13}=(0.40-0.53) \times 100 \text{ pm/V}$ を得た。ITO 界面の値  $r_{13}=(2.0 \pm 0.3) \times 100 \text{ pm/V}$  と比べて小さく、水のポッケルス効果には電極依存性があり、電極界面と水との相互作用が重要であることが示唆される。溶媒依存性は、水以外の極性溶媒、メタノール、エタノール、ジメチルスルホキシド（DMSO）について測定し、ITO 電極界面でのポッケルス係数の大きさの順序はメタノール、水、エタノール、DMSO の順であることがわかった。まとめると、窒化物半導体と酸化物半導体では酸化物が、水素結合性溶媒と非水素結合性の溶媒では前者がポッケルス係数が大きい結果になっていて、電極と溶媒分子の水素結合による中心対称性の破れがポッケルス効果の原因であることが強く示唆される。

電極界面に平行にプローブ光を入射して、電場印加によるポッケルス効果で発生する空間的な屈折率勾配でプローブビームが偏向するのを検出する実験を新たに行った。測定感度を増すために Sagnac 干渉計を利用した検出法を考案している。結果は驚くべきことに、ビームが電極界面近傍を通らないで、電極からビーム径以上、2-3mm のオーダーで離れてもビームの偏向が発生することを発見した。これは、バルク水の領域でポッケルス効果が発生していることを示し、2次の非線形光学効果の発生には電場の印加前に反転対称性が破れていなければならないという非線形光学の常識を破っている。バルク水のポッケルス係数の大きさは、電気二重層内の水のポッケルス係数より一桁小さいが、それでも代表的な電気光学結晶の LiNbO<sub>3</sub> と同じオーダーの大きさを持っていることがわかった。

研究成果の概要（英文）：

The Pockels coefficients of aqueous electrolyte solution within the electric double layer (EDL) were determined for various electrode materials at the interface as  $r_{13}=(0.40-0.53) \times 100 \text{ pm/V}$  for TiO<sub>2</sub> and  $r_{13}=0.18 \times 100 \text{ pm/V}$  for GaN (0.1M NaCl solution). These values are smaller than that for ITO,  $r_{13}=(2.0 \pm 0.3) \times 100 \text{ pm/V}$ . The Pockels effect on the ITO electrode for polar organic solvents other than water is also studied to find that methanol and ethanol have large Pockels coefficients comparable to water (0.1M LiCl solution). Methanol has the largest coefficient, followed in order by water, ethanol, and DMSO. To be summarized in the magnitude of the Pockels effect, oxide is superior to nitride about the electrode dependence, and protonic solvent is superior to aprotic solvent (DMSO) about the solvent dependence. These results suggest that broken inversion symmetry due to interaction of solvent molecules with the electrode surface through the hydrogen bonds is responsible for the Pockels effect.

Further, deflection of a laser beam in response to an electric field was detected with a Sagnac interferometer. A laser beam was aligned to travel between two electrodes immersed in aqueous electrolyte solution. When the alternating electric field was applied

perpendicular to the beam axis, the direction of the beam deflection was switched synchronously with the field alternation as expected for the Pockels effect. Broken inversion symmetry is prerequisite to the linear electrooptic effect, but surprisingly the effect was observed even when the laser beam travels through the bulk water a few millimeters away from the electrode surface. The Pockels coefficient in the bulk water is one order of magnitude smaller than that in water within the EDL, but it is still comparable to that for LiNbO<sub>3</sub>.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	200,000	60,000	260,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性I

キーワード：光物性 表面・界面

1. 研究開始当初の背景

電解質水溶液中の電極に電圧を印加すると、電極表面に高電場が集中した厚さ数 nm の水の電気二重層、電極内部に空間電荷層が形成される。我々はこの電気二重層内の水が実用化されている電気光学結晶(LiNbO<sub>3</sub>)に比べて一桁も大きなポッケルス効果を示すことを発見し、ポッケルス係数の ITO 電極界面での値を決定していた。電極界面で巨視的な反転対称性が破れていることが本質的であることは予想されるが、このような巨大なポッケルス効果が電気二重層内の水で発現する詳細な物理的なメカニズムは不明であった。

2. 研究の目的

ITO 以外の電極界面や、水以外の溶媒について、電気二重層内のポッケルス効果の大きさを調べて、メカニズムを解明するのに必要な情報を得ることを目的とする。さらに、電極界面に垂直に光を入射するのではなく、界面に平行に入射して、電極側の表面の空間電荷層の影響を最初から排除してポッケルス係数を決定することを試みる。

3. 研究の方法

電解質溶液に浸した電極に交流電場を印加し、白色光を電極に垂直に入射して薄膜干渉によるスペクトルの干渉縞の交流周波数に同期した変化をマルチロックインアンプで測定する。平行入射については、電極間に平行にレーザービームを入射して、電圧印加により形成された屈折率勾配によるビームの偏向をサニャック干渉計により検出する。

4. 研究成果

電解質水溶液中の電極に電圧を印加すると、電極表面に高電場が集中した厚さ数 nm の水の電気二重層、電極内部に空間電荷層が形成される。ITO 電極との界面の電気二重層内の水が、実用化されている電気光学結晶の LiNbO<sub>3</sub> に比べて一桁大きいポッケルス効果を持っていることを受け、そのメカニズム解明のために ITO 以外の電極である GaN、TiO<sub>2</sub> 電極界面の水のポッケルス係数、水以外の極性溶媒の ITO 電極界面でのポッケルス係数を実験的に求めた。電極依存性については GaN :  $r_{13}=0.18 \times 100 \text{ pm/V}$ 、TiO<sub>2</sub> :  $r_{13}=(0.40-0.53) \times 100 \text{ pm/V}$  を得た。ITO 界面の値  $r_{13}=(2.0 \pm 0.3) \times 100 \text{ pm/V}$  と比べて小さく、水のポッケルス効果には電極依存性があることがわかり、電極界面と水との相互作用が重要であることが示唆された。溶媒依存性は、水以外の極性溶媒、メタノール、エタノール、ジメチルスルホキシド (DMSO) について測定し、ITO 電極界面でのポッケルス係数の大きさの順序はメタノール、水、エタノール、DMSO の順であることがわかった。以上をまとめると、窒化物半導体と酸化物半導体では酸化物が、水素結合性溶媒と非水素結合性の溶媒では前者がポッケルス係数が大きい結果になっていて、電極と溶媒分子の水素結合による中心対称性の破れがポッケルス効果の原因であることが強く示唆される。水素結合しない DMSO でも 1/10 程度の大きさのポッケルス係数を持っていること

は、水素結合以外の寄与もあることを示している。水よりもメタノールが大きなポッケルス効果を示したことは、水素結合性は水のほうが大きい、メタノールのほうが水よりも粘性が低いことや、分子の対称性が低いことなどが寄与している可能性がある。

ここまでの実験は電極界面に垂直入射またはそれに近い光での測定のため、電極の空間電荷層のポッケルス効果の寄与も生の信号に含まれ、多層膜の解析でその効果を除外して、電気二重層内の水だけのポッケルス効果の寄与を導出してきた。このため、これまでの実験では透過光を測定できる透明電極が必須で使用できる電極に限られ、白金(Pt)界面などの金属界面の水について調べることができていなかった。また、ポッケルス効果は分光スペクトルに現れる干渉縞の波長シフトの信号として検出していて、電気光学スイッチング素子としての利用可能性に限界があった。そこで、電極界面に平行にプローブ光を入射して、電場印加によるポッケルス効果で発生する空間的な屈折率勾配でプローブビームが偏向するのを検出する実験を新たに行った。ここで、測定感度を増すために Sagnac 干渉計を利用した検出法を考案している。結果は驚くべきことに、ビームが電極界面近傍を通らないで、電極からビーム径以上、2-3mm のオーダーで離れてもビームの偏向が発生することを発見した。これは、バルク水の領域でポッケルス効果が発生していることを示し、2次の非線形光学効果の発生には電場の印加前に反転対称性が破れていなければならないという非線形光学の常識を破っている(電極界面の水のポッケルス効果については界面の存在が反転対称性を破っていることからその発現は説明できる)。バルク水のポッケルス係数の大きさは、電気二重層内の水のポッケルス係数より一桁小さいが、それでも代表的な電気光学結晶の LiNbO<sub>3</sub> と同じオーダーの大きさを持っていることがわかった。また、電極の組み合わせが ITO-ITO, ITO-Pt の場合と比べ、Pt-Pt の組み合わせでは信号が非常に小さいこともわかった。

##### 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 2 件)

H. Kanemaru, Y. Nosaka, A. Hirako, K. Ohkawa, T. Kobayashi, E. Tokunaga, Electrooptic effect of water in electric double layer at

interface of GaN electrode, Optical Review Vol. 17, No. 3, 352-356 (2010). 2010 年 6 月

Shunpei Yukita, Naoyuki Shiokawa, Hiroki Kanemaru, Hajime Namiki, Takayoshi Kobayashi, Eiji Tokunaga, Deflection switching of a laser beam by the Pockels effect of water, Appl. Phys. Lett. 100, (No.17) 171108-1~3 (2012). 2012 年 4 月  
DOI: 10.1063/1.4705154

[学会発表] (計 10 件)

金丸博紀, 野坂勇悟, 平子昇, 大川和宏, 小林孝嘉, 徳永英司  
電気二重層内の水の巨大な電気光学効果: GaN 電極  
日本物理学会 2009 年秋季大会  
2009 年 9 月 27 日  
熊本大学

金丸博紀, 野坂勇悟, 小林孝嘉, 徳永英司  
水とアルコール混合溶液の電場変調分光  
日本物理学会第 65 回年次大会  
2010 年 3 月 22 日  
岡山大学

並木一, 金丸博紀, ホアン・ゴク・ラン・フン(N. L. H. Hoang), 長谷川哲也, 小林孝嘉, 徳永英司  
電気二重層内の水の巨大な電気光学効果: TiO<sub>2</sub> 電極  
日本物理学会第 65 回年次大会  
2010 年 3 月 22 日  
岡山大学

金丸博紀, 野坂勇悟, 小林孝嘉, 徳永英司  
電極界面の水、DMSO、アルコールのポッケルス効果  
日本物理学会 2010 年秋季大会  
2010 年 9 月 25 日  
大阪府立大学

雪田俊平, 金丸博紀, 並木一, 塩川直幸, 小林孝嘉, 徳永英司  
単電極の面内電場印加による水のポッケルス効果  
日本物理学会第 66 回年次大会  
2011 年 3 月 27 日  
新潟大学

Shunpei Yukita, Kengo Osawa, Eiji Tokunaga, Kosuke Kiyohara, Yukihiko Ishii  
Phase-change measurement in a water-electrode interface due to the Pockels effect by a multiple-path Fizeau interferometer

The Ninth Japan-Finland Joint Symposium on  
Optics in Engineering (OIE '11), Sept. 8-10,  
2011  
2011/9/9  
Turku, Finland

雪田俊平、塩川直幸、金丸博紀、並木一、小林孝嘉、徳  
永英司  
水のポッケルス効果によるレーザーの偏向スイッ  
チング  
日本物理学会 2011 年秋季大会  
2011/9/24  
富山大学

雪田俊平、塩川直幸、大澤健吾、小林孝嘉、徳永英司  
水のポッケルス効果によるレーザーの偏向スイッ  
チング I I  
日本物理学会第 67 回年次大会  
2012/3/27  
関西学院大学、西宮市

大澤健吾、雪田俊平、塩川直幸、小林孝嘉、徳永英司  
ジャマン干渉計による水のポッケルス効果の空間  
分布測定  
日本物理学会第 67 回年次大会  
2012/3/24  
関西学院大学、西宮市

雪田俊平、大澤健吾、徳永英司、清原耕輔、石井行弘  
波長走査フィゾー干渉計を用いたポッケルス効果  
による水・電極界面の位相変化の測定  
日本光学会 年次学術講演会(OPJ2011)  
2011/11/29  
大阪大学

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○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  
徳永 英司 (TOKUNAGA EIJI)  
東京理科大学 大学院理学研究科 物理学  
専攻 准教授  
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 :