

杉 本 敏 樹（准教授）（2018 年 5 月 1 日着任）

櫻井 敦教（助教）
金井 恒人（特任講師）
市井 智章（特任助教）
斎藤 晃（学振特別研究員）
高橋 翔太（学振特別研究員）
佐藤 宏祐（学振特別研究員）
小山田 伸明（特任研究員）
林 仲秋（大学院生）
望月 達人（大学院生）
金 成翔（大学院生）
吉澤 龍（大学院生）
常川 響（大学院生）
松本 宜樹（特別共同利用研究員）
手塚 玄惟（特別共同利用研究員）
榊原 隆之（技術支援員）
志村 真希（事務支援員）

A-1) 専門領域：物理化学，分光学，機能物性化学，表面界面科学

A-2) 研究課題：

- a) メタン活性化光触媒反応系における新奇な水・金属助触媒効果の発見
- b) 高感度ラマン分光計測法の開発と電子非共鳴・表面プラズモン共鳴から脱却した表面分子吸着系の汎用的ラマン観測の実現
- c) 高次非線形分光法の開発と埋没界面フォノン・分子観測への応用
- d) 二次非線形極微分光法の開発と金属ナノギャップにおける局所・非局所非線形光学応答現象の発見

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 天然ガス中に豊富に含まれる資源であるメタンを光により活性化させ、化学的により付加価値が高い分子に変換させる光触媒技術は持続可能な社会の実現に向けて重要な化学技術である。我々は、水蒸気圧力を制御して水分子の吸着量を第一層吸着から多層吸着（10 層程度）まで系統的に変化させながら光触媒によるメタン転換反応を調べたところ、水分子吸着層の厚さが二分子層程度の時にメタンの非酸化カップリング（ $2\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2$ ）によるエタン生成効率が顕著に増大することを見出した [Amano *et al.*, *Catalysis Today* **426**, 114375 (2023)]。このメタンカップリングの反応式には水分子が露わには関与しないため、この現象の分子起源を探るべく、水分子同位体（ D_2O ）を用いたメタン転換光触媒過程のオペランド赤外分光測定を行った。その結果、吸着水分子は光触媒反応中に水酸基ラジカルとなり、それがメタンから水素をバリアレスに引き抜きメチルラジカルを効率的に生成させ（ $\text{CH}_4 + \text{OD} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HDO}$ ），そのメチルラジカル同士のカップリングによりエタン生成反応が誘起されている（ $2\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ ）事を突き止めた [Sato *et al.*, *Communications Chemistry* **6**, 8 (2023)]。また、我々は、Pt や Pd などの種々の金属助触媒を用いてメタン活性化光触媒反応を系統的に調べ、更に表面反応場のオペランド赤外分光計測を行うことにより、担持する金属種に依存し

てメタンと水の混合系における完全酸化種・部分酸化種の生成（反応選択性）が大きく変調され、さらに金属助触媒が正孔を補足し酸化されることを明らかにした。一般に、光触媒分野において金属助触媒は光誘起電子を補足し還元反応を促進することが想定されている。したがって、我々は、還元反応場としての従来の定説を超えて金属助触媒が酸化反応場としても機能していることを世界初で見出した [Sato *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.* **62**, e2023060 (2023)]。

- b) 二つの光の差周波の喰りによって分子振動を共鳴励起（強制振動）させる非線形ラマン分光法に着目し、MHz 高繰り返しフェムト秒レーザーをベースとして時間的に非対称なパルス波形の成形とパルス遅延の精密制御を導入することで、電子共鳴あるいはプラズモン共鳴を用いて信号増大させることができない表面吸着分子系についても汎用的かつ高感度にラマン活性モードの観測を可能とする新しい界面非線形分子分光法を開発した。この新規方法論により、三次非線形ラマン分光法を表面界面系に適用する際に問題となるバルク由来の非共鳴バックグラウンド信号を数桁以上低減させることが可能となった。これにより、我々は代表的な金属・絶縁体の表面分子系として Pt(111)・Au(111)・SiO₂(0001) 基板表面に吸着した水分子の超薄膜やサブナノメートル薄さの自己組織化単分子膜の計測に成功した [論文 2 報準備・投稿中, Haruyama *et al.*, *Vac. Surf. Sci.* **65**, 355 (2022)]。とりわけ、水分子超薄膜系においては、協同的な水素結合揺らぎに起因するラマン活性モードの観測・解析から 100 K ~ 150 K の温度領域においてアモルファスの水素結合ネットワークが結晶化する挙動を捉えることに成功し [Tsuruoka *et al.*, 論文準備中, Noguchi *et al.*, 論文準備中], 自己組織化単分子膜においても集合構造の違いに起因した低振動数・高振動数ラマン活性モードを捉えることにも成功した [Ichii *et al.*, 論文投稿中]。
- c) 和周波発生振動分光法に代表される二次非線形分光法は空間反転対称性が破れたドメインに選択的な計測手法であり、表面界面観測に広く用いられている。しかし、振動励起に赤外光を用いるため、赤外光が透過しない“物質に埋没した界面”の観測には適用できない。これを克服するため、物質中を透過する二つの光の差周波の喰りで分子振動を共鳴励起（強制振動）させ、それを第二高調波でコヒーレントにアップコンバージョンさせる四次非線形光学過程に基づく振動分光法を展開し始めている。特に、この手法を用いて、空間反転対称性が無い水晶 (SiO₂) 薄膜の観測に透過配置と反射配置でそれぞれ成功し、その強度比から、その信号光が二次と三次のカスケード過程に由来するものではなく、四次非線形光学過程に由来するものであることの確証を得た。また、バルク水晶に埋没した界面振動モードの観測に成功した [Yoshizawa *et al.*, 論文準備中]。
- d) 走査トンネル顕微鏡 (STM) と和周波発生振動分光法を組み合わせ、水分子吸着系の水素結合ネットワークにおいて機能発現のカギを握る重要な構造情報である“水分子の配向 (水素の H-up・H-down 配置)”を高い空間分解能で観測する二次非線形極微分光法 (探針増強和周波発生振動分光法) の開発に世界に先駆けて取り組んでいる。その要素技術として、①先端形状を制御したプラズモニック Au ナノ探針の作成 [Mochizuki *et al.*, 論文準備中], 及び②光の回折限界以下のナノ探針先端領域からの第二高調波発生 (SHG) 信号の検知に成功してきた。特に我々は、数 10MHz オーダーの高繰り返しレーザー光源を用いた赤外波長可変 OPO システムを新たに光学系に組み込むことで、可視域から中赤外領域にわたる幅広い波長領域において Au ナノ探針 - Au(111) 基板間のナノギャップにおける SHG 二次非線形光学応答の計測に成功するに至った。これにより、プラズモン共鳴に有利な可視域よりもむしろ赤外領域の光入射においてナノギャップから強く第二高調波が発生するという特異な近接場非線形光学応答を見出した [Takahashi *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **14**, 6919 (2023)]。この特異な近接場非線形光学応答を把握し制御・高度利活用することにより、現在、Au ナノ探針 - Au(111) 基板間ナノギャップに配置した種々のモデル分子の探針増強和周波発生（振動共鳴）信号の検出にも成功した [Sakurai *et al.*, 論文投稿中]。現在は、STM の電場変調でナノギャップからの近接場和周波発生を飛躍的に増大させる新技術の構築 [Takahashi *et al.*, 論文準備中], ならびに Pt や Ni などの非プラズモニックな基板表面の分子系に対する探針増強和周波発生振動分光にも成功してきている [Mochizuki *et al.*, 論文準備中]。

B-1) 学術論文

J. HARUYAMA, T. SUGIMOTO and O. SUGINO, “First-Principles Study of Water Adsorption Monolayer on Pt(111): Adsorption Energy and Second-Order Nonlinear Susceptibility,” *Phys. Rev. Mater.* **7**, 115803 (2023). DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.7.115803>

F. AMANO, A. ISHIKAWA, H. SATO, C. AKAMOTO, S. P. SINGH, S. YAMAZOE and T. SUGIMOTO, “Facilitating Methane Conversion and Hydrogen Evolution on Platinized Gallium Oxide Photocatalyst through Liquid-Like Water Nanofilm Formation,” *Catal. Today* **426**, 114375 (2023). DOI: [10.1016/j.cattod.2023.114375](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2023.114375)

S. TAKAHASHI, A. SAKURAI, T. MOCHIZUKI and T. SUGIMOTO, “Broadband Tip-Enhanced Nonlinear Optical Response in a Plasmonic Nanocavity,” *J. Phys. Chem. Lett.* **14**(30), 6919 (2023). DOI: [10.1021/acs.jpclett.3c01343](https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.3c01343)

H. SAITO, H. SATO, T. HIGASHI and T. SUGIMOTO, “Beyond Reduction Cocatalysts: Critical Role of Metal Cocatalysts in Photocatalytic Oxidation of Methane,” *Angew. Chem., Int. Ed.* **62**(33), e2023060 (2023). DOI: [10.1002/anie.202306058](https://doi.org/10.1002/anie.202306058)

B-3) 総説, 著書

T. SUGIMOTO, “Pioneering Interfacial Molecular Science for Realistic Catalyst under Reaction Condition : Molecular-Level Insights into the Critical Impacts of Interfacial Water on C–H Activation in Photocatalytic Methane Conversion,” *Vac. Surf. Sci.* **66**(10), 580 (2023). DOI: <https://doi.org/10.1380/vss.66.580>

B-4) 招待講演

杉本敏樹, 「非線形振動分光の限界突破への挑戦～表面界面系の次世代分子科学の開拓を目指して～」, 東北大学物理化学コロキウム特別セミナー, 仙台, 2024年2月.

杉本敏樹, 「固体表面界面低次元系における新規物性開拓&非線形分光計測の限界突破」, 京都大学光物性セミナー, 京都, 2024年1月.

杉本敏樹, 「非線形振動分光で迫る物質表面界面における水分子の集団的挙動」, レーザー学会学術講演会第44回年次大会, 東京, 2024年1月.

杉本敏樹, 「固体表面界面低次元系における新規物性開拓&非線形分光計測の限界突破」, 2023年日本分光学会年次講演会, 神戸市, 2023年10月.

T. SUGIMOTO, “Sum-frequency generation vibrational spectroscopy for pioneering many-body physicochemical properties of interfacial molecular systems,” EAWCD 2024 The 24th East Asia Workshop on Chemical, Taipei (Taiwan), March 2024.

T. SUGIMOTO, “Pioneering near-field tip-enhanced SFG nanoscopy of interfacial molecular systems beyond the diffraction limit of light,” 9th SFG workshop, Tokyo (Japan), November 2023.

T. SUGIMOTO, “Tip-enhanced second-order nonlinear nanoscopy of interfacial molecular systems beyond the diffraction limit of light,” 8th Asian Spectroscopy Conference (ASC) 2023, Atama Kogen, Tokamachi, Niigata (Japan), September 2023.

B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本表面真空学会若手部会幹事 (2018–).

分子科学会運営委員 (2020–).

学会の組織委員等

8th Asian Spectroscopy Conference (ASC2023), Organizing committee (2019–2024).

International Workshop on Nonlinear Optics at Interfaces 2023, Conference vice Chair (2019–2024).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

文部科学省学術調査官 (2021–2023).

理科教育活動

職場体験学習「非線形光学効果を用いた物質・分子の観測研究を体験してみよう！」豊田市立高橋中学校 (2023).

その他

分子科学若手の会夏の学校分子科学研究所対応者 (2018–).

B-8) 大学等での講義, 客員

理化学研究所, 客員研究員, 2021年4月–2024年3月.

理化学研究所, 客員研究員, 2021年4月–2024年3月. (櫻井敦教)

総合研究大学院大学先端学術院, 講義「基礎光科学」, 2023年4月–2024年3月.

B-10) 競争的資金

科研費基盤研究(A), 「新原理高次非線形分光法で拓く未踏の電気化学固液ナノ界面水研究」, 杉本敏樹 (2022年度–2024年度).

科研費基盤研究(B), 「探針増強を用いた振動和周波発生分光法の実現と表面分子科学の開拓」, 櫻井 敦教 (2023年度–2026年度).

科学技術振興機構CREST 研究(受託研究), 「in-situ 高次非線形分光によるアップサイクリング反応場観測」(代表: 斎藤 進), 杉本敏樹 (共同研究者) (2022年度–2027年度).

早稲田大学環境省委託事業「地域資源循環を通じた脱炭素化に向けた革新的触媒技術の開発・実証事業」(受託研究), 「革新的多元素ナノ合金触媒・反応場活用による省エネ地域資源循環を実現する技術開発(非在来型触媒反応による次世代プロセス開発と学理構築)」(代表: 関根 泰), 杉本敏樹 (共同実施者) (2022年度–2029年度).

科学技術振興機構創発的研究支援事業(受託研究), 「次世代アクアナノ界面機能化学を拓く高次非線形分子分光」杉本 敏樹 (2023年度–2025年度).

C) 研究活動の課題と展望

表面界面系の分子計測法の限界突破を目指し, 従来の手法では困難であった「①プラズモン共鳴・電子共鳴が利用できない表面界面少数分子系に対しても汎用的に振動分光計測を可能とする新しい非線形分光計測法の開発」, 並びに「②光の回折限界以下のナノスケールで表面界面分子系の観測を可能とする新たな極微非線形分光法の開発」に従事してきた。また, こうした地道かつ先進的な手法開発・挑戦と同時平行的に, 「③光触媒微粒子をはじめとする複雑な実材料系の表面界面分子科学現象の開拓」にも取り組んできた。2018年5月に当研究室が発足してからの5年間において, これら3つの基軸で挑戦してきた分野先導的な試みは芽を出し大きく開花しつつあり, 現在, それぞれの取り組みにおいて相当規模の競争的資金の獲得と共に成果発信, 共同研究もすすんできている。

今後は, これまで独立に挑戦してきたこれら3つの取り組みをさらに高度に融合させていくことにも注力し, 従来の

実験手法で開拓・解明が困難であった未踏の表面界面系領域や実材料系・複雑系界面の分子科学を力強く開拓する。また、それと同時並行的に、このような先端的な計測研究を産学官緊密連携の下で大きく発展・応用させることにより、『表面界面エンジニアリング』・『界面分子戦略』に基づく革新的な材料創製・新技術創出に向けた大きな原動力・研究潮流を作り出し、環境・エネルギー分野をはじめとし人類が直面する重要な社会課題の解決に貢献する。