

## 杉本敏樹（准教授）（2018年5月1日着任）

A-1) 専門領域：物理化学，機能物性化学，表面界面物性

A-2) 研究課題：

- a) 金属表面における氷薄膜のプロトン秩序
- b) 氷表面の構造緩和
- c) 水分解光触媒のキャリアダイナミクスを支配する水分子の水素結合

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 身の回りに存在する結晶氷 Ih は、水素結合ネットワーク中の水分子の配向が無秩序な常誘電状態にある。自発的対称性の破れに起因した氷の配向秩序相（強誘電氷 XI 相）は、72 K 以下の温度領域でしか存在できない ( $T_c = 72$  K) と考えられてきた。そこで、ヘテロダイン検出法を組み合わせた“配向敏感かつ高感度な赤外-可視和周波発生 (SFG) 振動分光法”を用いて、異種界面の異方場を利用して氷の強誘電的な配向秩序（空間反転対称性の破れ）を創出可能か否かを検証した。超高真空中で 140 K の Pt(111) 基板にヘテロエピタキシャル成長させた氷薄膜に対して水分子の配向を調べた結果、表面直上の第一層の水分子が Pt 原子との相互作用で H を Pt（下地）に向けて配列した H-down 配向をとることが明らかになった。その上の氷薄膜中の水分子にもアイスルールの制約下で H-down 配向秩序が伝搬し、強誘電状態が氷膜全体に発現することが判明した。さらに、熱的安定性を調べたところ、この強誘電氷薄膜の  $T_c$  がバルク強誘電氷 XI の  $T_c$  よりも 2 倍以上も高いことが世界初で明らかになった。また、同位体効果を検証した結果、水素結合における核の量子効果の影響で、 $H_2O$  氷薄膜に比べて  $D_2O$  氷薄膜の  $T_c$  が約 4 K 高温にシフトすることも突き止めた。「ヘテロ界面における異方的な相互作用を用いて、バルクとは異なる配向構造（誘電物性）や熱的安定性を有した極性分子薄膜を創成可能である」というアイデアは、新しい強誘電デバイス材料開発のブレイクスルーにつながるものと考えている。
- b) 偶数次の非線形分光である SFG 分光は、空間反転対称性を有する常誘電氷 Ih に対しては表面敏感な分光手法となる。そこで、氷 Ih(0001) 表面に対してヘテロダイン検出 SFG 振動分光を行ったところ、氷表面の第一層 (B1) から第二層 (B2) において、 $O_{B1}-H \cdots O_{B2}$  水素結合の方が  $O_{B1} \cdots H-O_{B2}$  水素結合よりも平均的に数 % 距離が長いことが判明した。このように、氷 Ih という我々にもっとも身近な固体の表面において、水分子の up/down の向きが層間水素結合の強弱（動的揺らぎと平均的な構造）に本質的な影響を及ぼすことが世界初で明らかになった。
- c) 水分解光触媒は光誘起電荷による水の還元反応で水素を生成する事ができ、エネルギーや環境問題の解決に貢献する“化学技術”として期待されている。しかし、今後の高活性触媒開発のキーとなる“触媒表面における反応活性サイト”に関する分子レベルの知見は極めて限定的である。そこで、室温の水蒸気雰囲気下で光触媒表面のみを水液膜で覆い、粒子形状の異なる種々の  $TiO_2$  ナノ粒子光触媒に対する赤外振動分光・光誘起電荷の過渡吸収測定、及び顕微過渡吸収を行った。その結果、「光触媒微粒子の凝集度が高いほど、界面が効率的な電荷捕捉サイトとなり反応活性が増大する」、「球状の粒子には、OH 伸縮振動が大きく低波数シフトした表面第一層吸着水が特異的に存在し、その吸着水による効率的な光誘起電荷捕捉効果により平坦な粒子よりも反応活性が高くなる」こと等が世界初で明らかになった。

B-1) 学術論文

**N. AIGA, T. SUGIMOTO, Y. OTSUKI, K. WATANABE and Y. MATSUMOTO**, “Origins of Emergent High- $T_c$  Ferroelectric Ordering in Heteroepitaxial Ice Film: Sum-Frequency Generation Spectroscopy of H<sub>2</sub>O and D<sub>2</sub>O Ice Films on Pt(111),” *Phys. Rev. B* **97**, 075410 (21 pages) (2018).

**K. SHIRAI, G. FAZIO, T. SUGIMOTO, D. SELLI, L. FERRARO, K. WATANABE, M. HARUTA, B. OHTANI, H. KURATA, C. DI VALENTIN and Y. MATSUMOTO**, “Water-Assisted Hole Trapping at Highly Curved Surface of Nano-TiO<sub>2</sub> Photocatalyst,” *J. Am. Chem. Soc.* **140**, 1415–1422 (2018).

B-3) 総説, 著書

**T. SUGIMOTO**, “Sum-Frequency Generation Spectroscopy of Heteroepitaxial Ice Films: Unveiling Orientation of Water Molecules, and Structural and Physical Properties of Ice,” *J. Spectrosc. Soc. Jpn.* **67(5)**, 189–196 (2018). (in Japanese)

B-4) 招待講演

**T. SUGIMOTO**, “Unveiling emergent property and reaction activity of water molecules at heterointerface by infrared and sum-frequency generation spectroscopy,” 2018 Annual Meeting of Spectroscopical Society of Japan, Keio University Hiyoshi Campus, Yokohama, Kanagawa (Japan), May 2018.

**T. SUGIMOTO**, “Orientational ordering and charge-transfer dynamics of water molecular aggregates induced by symmetry breaking at solid surfaces,” 2018 Autumn Meeting The Physical Society of Japan, Doshisya University, Kyotanabe, Kyoto (Japan), September 2018.

**T. SUGIMOTO**, “Water-Assisted Hole Trapping at the Highly Curved Surface of Nano-Photocatalyst,” FHI-JST Joint Symposium, Fritz-Haber-Institute, Berlin (Germany), October 2018.

**T. SUGIMOTO**, “Toward understanding reactive surface species in photocatalytic water splitting,” The 2<sup>nd</sup> IMS-NANOTEC Joint Research Meeting, IMS, Okazaki (Japan), November 2018.

**T. SUGIMOTO**, “Effects of Interface on Orientational Ordering of Heteroepitaxially Grown Ice Film,” PacSurf2018, Waikoloa Beach Marriott Resort & Spa, Waikoloa Village, Hawaii (U.S.A.), December 2018.

B-6) 受賞, 表彰

**T. SUGIMOTO**, PCCP Prize 2018 (2018).

杉本敏樹, 日本化学会第 98 回春季年会優秀講演賞(学術) (2018).

杉本敏樹, 日本分光学会奨励賞 (2018)

杉本敏樹, 分子科学研究奨励森野基金 (2018).

杉本敏樹, 第 33 回表面科学学術講演会講演奨励賞(若手研究者部門) (2014).

杉本敏樹, 日本真空学会第 39 回熊谷記念真空科学論文賞 (2014).

杉本敏樹, 表面・界面スペクトロスコーピー 2010 学生奨励賞 (2010).

**T. SUGIMOTO**, IIS PhD Student Live 2010, Best Presentation Award (2010).

杉本敏樹, 第 49 回真空に関する連合講演会優秀ポスター賞 (2008).

## B-7) 学会および社会的活動

学協会役員等

日本表面科学会関西支部幹事 (2013–2018).

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

文部科学省科学技術・学術研究所科学技術動向研究センター専門調査員 (2014–2016).

## B-10) 競争的資金

科学技術振興機構さきかけ研究, 「オペランド分光計測に基づくメタンの部分酸化還元光触媒反応場の創製と学理構築」, 杉本敏樹 (2016年–2019年).

科研費若手研究(A), 「光触媒/水界面における完全水分解反応の活性増大メカニズムの解明」, 杉本敏樹 (2016年–2018年).

科研費新学術領域研究(公募研究), 「星間ダスト表面におけるアモルファス氷の強誘電性と触媒機能」, 杉本敏樹 (2016年–2017年).

科研費新学術領域研究(公募研究), 「星間ダスト表面におけるアモルファス氷の強誘電性と触媒機能」, 杉本敏樹 (2014年–2015年).

科研費若手研究(B), 「構造を規定した酸化物-擬似液体水界面における光触媒メカニズムの解明」, 杉本敏樹 (2014年–2015年).

科研費研究活動スタート支援, 「水分子雰囲気下における, よく規定された酸化物表面の光触媒メカニズムの解明」, 杉本敏樹 (2012年).

## C) 研究活動の課題と展望

ヘテロダイン検出法と周波発生(SFG)振動分光法や時間分解赤外吸収分光等による, 金属や酸化物表面における水分子凝集系の研究により, 「終端(表面・界面)が存在する不均一な水分子凝集系においては, たった一分子層の水分子の配向(水素の配置)が周辺の水素結合の構造や誘電物性等に大きな影響を及ぼす」ことが分かってきた。しかし, これらの知見に関して更に根源的なレベルでの疑問点「そもそも固体表面のどのようなファクターによって第一層水分子吸着系に配向秩序が創発されるのか? その際に, 全体としてH-up状態が優勢になるのかH-down状態が優勢になるのかを決める要因は何なのか?」などに関しては, 現時点ではほとんど何も分かっていない。これらの根本的なメカニズムを解明するためには, 原子レベルで構造を規定・制御した種々の固体表面上の水分子凝集系に対して系統的なSFG測定を展開していく必要がある。それと同時に, 水素感度と極微空間分解能を有する新しい非線形顕微分光法を開発し, より本質的な微視的知見に迫る高度な分光研究を展開していく必要がある。今後のこのような研究展開により, 水分子凝集系の特異的な構造や物性, 化学的機能を自在にデザイン・制御するための表面科学を開拓し, 基礎学理構築を目指す。