

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，分光学，機能物性化学，表面界面物性

A-2) 研究課題：

- a) 和周波発生振動分光法による結晶氷表面の新たな構造転移の発見とナノサイズ効果の解明
- b) 水分子間水素結合において特異的に競合する2種の量子効果の解明
- c) オペランド赤外分光法によるメタン水蒸気改質光触媒の反応活性種の解明
- d) 水素感度と極微空間分解能を有する非線形顕微分光法の開発

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 水分子の集合体である氷は地球大気においては極域の上空に，宇宙においては星間分子雲に偏在しており，その表面は大気や分子雲の環境に重要な影響を及ぼす種々の化学反応・分子進化の反応場として機能している。我々は，氷表面における水分子の微視的な構造や動的性質を解明するべく，超高真空中で作製した高純度な単結晶氷 1h の最安定 (0001) 表面（ベール面）に対してヘテロダイン検出和周波発生（SFG）振動分光を行った。氷表面の水素結合 OH の伸縮振動バンドとダングリング OH の伸縮振動バンドについてピーク強度と波数分布の温度依存性を系統的に測定した。その結果，従来の研究において存在が想定されていた『結晶氷最表面における水素（ダングリング OH）秩序相（Fletcher 相）』が実際には存在しないことを実証することに成功した。また，「結晶氷の最表面層には結晶相とも液体相（擬似液体相）とも異なる“熱力学的に安定”な中間相（非晶質相）が 120 K から 200 K の温度領域において存在する」ことを世界初で発見した。さらに，ナノサイズの単結晶氷 1h の微粒子を作成し，その (0001) 表面について同様の測定を行ったところ，この結晶相－中間相の転移温度が氷のナノサイズ化に伴って 90 K 程度にまで低下することを見出した。
- b) 水素は最も軽い元素であるため，水素を介して形成される分子間の水素結合は，その零点振動やトンネル効果といった「核の量子効果」の影響を一般に強く受ける。我々は，様々な同位体濃度比をもつ同位体混合結晶氷 ($\text{H}_2\text{O}+\text{HDO}+\text{D}_2\text{O}$) を作製し，その氷の昇温脱離過程を同位体選択的かつ系統的に世界初で観測した。その結果，①水素結合の切断を直接担う脱離水分子が重水素化されることによって水素結合のエネルギーが増大すること（脱離分子種依存性），及び②脱離水分子と相互作用する周囲の水分子が重水素化されることによって水素結合のエネルギーが減少すること（同位体環境依存性）を発見した。遷移状態理論と水素結合の量子力学的モデル計算による考察の結果，①脱離分子種依存性については，脱離分子の表面吸着状態（始状態）における『束縛回転振動の零点エネルギー』に起因することを導き出した。さらに，②同位体環境依存性については，H を介した $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 結合と D を介した $\text{O}-\text{D}\cdots\text{O}$ 結合で分子間ポテンシャルに差異を生じさせる『非調和結合における量子効果』に起因することを見出した。この二種類の量子効果が競合することにより，H を D に置換することで水分子間の水素結合距離が長くなる（体積が大きくなる）にもかかわらず，その結合はむしろ強くなる（結合エネルギーは大きくなる）という特異な現象が水分子の凝集系（液体水や氷）において発現することを明らかにすることができた。
- c) 非常に安定なメタン分子の C-H 結合を活性化させるには典型的には 700 °C 以上の高温が必要となり大量のエネルギー消費を伴う。メタン活性化を室温近傍で実現する化学技術として，我々は NaTaO_3 や TiO_2 ， Ga_2O_3 などの酸化物微粒子光触媒によるメタンの水蒸気改質反応に着目し，メタン活性化に資する光触媒反応メカニズムを解明するための拡散反射オペランド赤外分光装置を独自に構築した。メタンガスや水蒸気の圧力を系統的に変化させた条件

下での反応評価とオペランド赤外分光により、これらの光触媒試料に対して普遍的に、35–40 kJ/mol 程度のエネルギーでメタン分子が酸化的解離吸着する過程がメタン改質光触媒反応全体の律速過程であることが明らかになった。また、このメタン初期酸化反応を直接担う触媒表面の活性種は水酸基ラジカル（水分子が光誘起正孔を補足して解離したもの）であることを解明することに成功し、酸化物表面の酸素イオン種はメタン活性化に直接寄与していないことが判明した。これにより、光照射によって生じた光誘起正孔（ h^+ ）を表面吸着水分子と反応させて水酸基ラジカル（ $\cdot\text{OH}$ ）に効率的に変換させることがメタン改質反応活性の増大に極めて重要であることが明らかになった。

- d) 表面界面水分子系の水素結合ネットワークにおいて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）”を極微空間分解能で観測する“原子スケールの極微分光法”の開発に取り組んでいる。三端子電極を用いた電気化学エッチングを用いてプラズモニック金属（Au など）をベースとした STM 探針の作製に成功した。現在達成している先端曲率半径は数十 nm であり、さらに探針先端を先鋭化させるためのスパッタリングやナノ微細加工に取り掛かる準備を進めている。また、新たに導入した STM 装置による単原子像の取得にも成功しており、次いで極微分光を実施するために必要な STM 装置内外の光学系の構築を進めている。

B-1) 学術論文

T. SUGIMOTO, Y. OTSUKI, T. ISHISYAMA, A. MORITA, K. WATANABE and Y. MATSUMOTO, “Topologically Disordered Mesophase at Topmost Surface of Crystalline Ice Between 120 and 200 K,” *Phys. Rev. B* **99**, 121402(R) (7 pages) (2019).

Y. OTSUKI, K. WATANABE, T. SUGIMOTO and Y. MATSUMOTO, “Enhanced Structural Disorder at a Nanocrystalline Ice Surface,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 20442–20453 (2019).

H. KATO, T. SUGIMOTO, K. HARADA, K. WATANABE and Y. MATSUMOTO, “Unveiling Two Deuteration Effects on Hydrogen-Bond Breaking Process of Water Isotopomers,” *Phys. Rev. Mater.* **3**, 112001(R) (7 pages) (2019).

B-2) 国際会議のプロシーディングス

A. SAKURAI, K. ANDO and S. ASHIHARA, “Ultrafast Proton/Deuteron Dynamics in Solid Oxide Observed with Infrared Pump-Probe Spectroscopy,” *EPJ Web of Conferences* **205**, 04024 (3 pages) (2019).

B-3) 総説、著書

杉本敏樹, 「水分子凝集系における水素原子の位置に敏感な和周波発生振動分光法」, *エレクトロニクスコミュニケーション* **34**, 19–24 (2019).

杉本敏樹, 石山達也, 「和周波発生振動分光計測と分子シミュレーションからみる氷表面の分子構造」, *アンサンブル：分子シミュレーション研究会会誌* **21**, 177–184 (2019).

B-4) 招待講演

T. SUGIMOTO, “Proton ordering in heteroepitaxial ice films,” IMS Symposium Water at Interfaces 2018, Okazaki Conference Center, Okazaki (Japan), January 2019.

T. SUGIMOTO, “Emergent proton ordering in heteroepitaxial ice films on metal substrates,” International Workshop on Nonlinear Optics at Interfaces 2019, Fudan University, Shanghai (China), June 2019.

T. SUGIMOTO, “Challenge of infrared spectroscopy: Unveiling water-assisted carrier trapping at TiO₂ nano-photocatalyst with distinct particle morphologies,” The 81st Okazaki Conference, Okazaki Conference Center, Okazaki (Japan), December 2019.

杉本敏樹,「水分子の向きが揃った特殊な結晶氷の生成」, 第 119 回分子科学フォーラム, 岡崎コンファレンスセンター, 岡崎, 2019 年 1 月.

杉本敏樹,「高効率水分解光触媒の実現に向けた触媒表面分光計測の挑戦」, 第 1 回シンポジウム「階層縦断的アプローチによる革新的光エネルギー変換系の開拓」, 神戸大学, 神戸, 2019 年 4 月.

櫻井敦教,「超高速分光で切り開く固体中プロトン伝導メカニズムの理解」, 2019 年度日本分光学会年次講演会「分光学夢シンポジウム」, 京都大学, 京都, 2019 年 5 月.

B-6) 受賞, 表彰

杉本敏樹, 第 14 回日本物理学会若手奨励賞 (2019).

杉本敏樹, 第 12 回分子科学会奨励賞 (2019).

杉本敏樹, 分子科学研究奨励森野基金 (2018).

杉本敏樹, 日本分光学会奨励賞 (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).

T. SUGIMOTO, PCCP Prize 2018 (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).

日本表面真空学会若手部会幹事 (2018–).

学会の組織委員等

The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS-9), Publication committee (2019–2020).

8th Asian Spectroscopy Conference (ASC2021), Organizing committee (2019–2021).

International Workshop on Nonlinear Optics at Interfaces 2021, Conference vice Chair (2019–2021).

The 81st Okazaki Conference, Conference Chair (2019).

IMS Symposium Water at Interfaces 2018, Conference co-Chair (2018–2019).

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-8) 大学での講義, 客員

総合研究大学院大学物理科学研究科,「基礎光化学」,2019年7月15日-17日.

B-10) 競争的資金

科学技術振興機構さきがけ研究,「原子スケール極微和周波分光法の開発と界面水分子の局所配向イメージングへの応用展開」, 杉本敏樹 (2019年度-2022年度).

科研費基盤研究(A),「水素感度と極微空間分解能を有する非線形顕微分光法の開発と表面水素結合系への応用」, 杉本敏樹 (2019年度-2021年度).

科研費研究活動スタート支援,「金属表面水素の高分解能計測を可能とする新規顕微分光法の開発」, 櫻井敦教 (2019年度-2020年度).

科学技術振興機構さきがけ研究,「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年度-2019年度).

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年度-2018年度).

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年度-2017年度).

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年度-2015年度).

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年度-2015年度).

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年度).

C) 研究活動の課題と展望

ヘテロダイン検出法和周波発生(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。