

杉本 敏 樹 (准教授) (2018年5月1日着任)

櫻井 敦教 (助教)
斎藤 晃 (学振特別研究員)
鶴岡 和幸 (特任研究員)
市井 智章 (特任研究員)
松尾 剛 (特任専門員)
高橋 翔太 (特任専門員)
佐藤 宏祐 (大学院生)
林 伸秋 (大学院生)
横田 光代 (事務支援員)
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, 表面界面物性科学

A-2) 研究課題：

- a) メタン水蒸気改質光触媒反応における活性キャリアのオペランド赤外分光
- b) 氷の表面における異常に高いプロトン活性の実証
- c) アモルファス氷超薄膜の結晶化メカニズムと特異なサイズ効果の起源解明
- 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と装置構築

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と地球上にあまねく存在する水を用いて太陽光から水素生成を行う光触媒反応は、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、強度を矩形的に変調した紫外光を照射しながら光触媒反応の活性評価と赤外吸収分光計測を同時に行うことができる独自の装置を構築した。Pt 及び Pd を助触媒として担持させた β - Ga_2O_3 光触媒において、メタンの水蒸気の混合ガス雰囲気下で水素生成反応に直接関与する活性光誘起電子の微弱な赤外分光スペクトル測定に世界初で成功した。 Ga_2O_3 の伝導帯下端より約 0.25 eV 安定化された単位に存在する光誘起電子が水素発生反応の活性種であることを見出した。
- b) 氷表面のプロトンは、氷の電荷輸送、雷雲の帯電、極域成層圏や星間空間における不均一化学反応等に直接関係する重要な化学種である。我々は、軽水 (H_2O) の結晶氷とその同位体である重水 (D_2O) の結晶氷の積層氷に対して氷表面と内部における H/D 交換反応を同時に調べた。その結果、氷最表面層における H/D 交換の速度定数が氷内部層に比べ 3 桁以上も大きいことが明らかになった。プロトンの『移動度』が結晶氷の表面は内部よりも 3 桁程度低かったことから、氷表面層のプロトンの濃度が内部層に比べて 6 桁以上も高くなっていることを定量的に実証することに成功した。
- c) 非晶質物質の結晶化メカニズムは、結晶核の形成のされ方に応じて不均一核生成メカニズムと均一核生成メカニズムに分類される。水分子が非晶質的に固まったアモルファス氷の薄膜において、核生成メカニズムに関する統一的理解が得られていなかった。我々は、Pt(111) をモデル基板としてアモルファス氷の超薄膜を作製し、その厚さを数 nm から数十 nm の範囲で系統的に変化させながら、薄膜表面及び薄膜全体の結晶化過程を系統的に調べた。その結果、結晶化が均一核生成メカニズムで進行している確固たる証拠を突き止めた。さらに、均一核生成により結晶化が進行しているにもかかわらず、結晶化キネティクスや結晶化温度が薄膜の厚さに依存して大きく変調されていく新奇現象を発見した。水

素結合の構造解析を行ったところ、熱力学的に最安定なアモルファス氷（結晶化の一手手前の状態）の水素結合の強さが薄膜の厚さに依存して顕著に変化する特異なサイズ効果があることを見出した。

- 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きた。三端子電極を用いた電気化学エッチングにおいて、形状再現性良く 50nm 程度の先端曲率半径を持つプラズモニックナノ Au 探針を作製することに成功した。超高真空中で Au ナノ探針の先端を先鋭化させるためのスパッタリング装置を立ち上げ、先端曲率半径を 10 nm 以下に加工することにも成功した。STM 装置内部に設置しているレンズ等の光学系の配置を改良することにも取り組み、GaAs(110) からの STM 発光の検出感度を 2 桁程度改善することにも成功した。これまでに立ち上げてきた外部光学系（超短パルスレーザーシステム）を用いた可視・中赤外レーザー光の照射によって極微ラマン分光や極微和周波発生分光を行う準備が整いつつある。

B-1) 学術論文

H. SATO and T. SUGIMOTO, “Operando FT-IR Spectroscopy of Steam-Methane-Reforming Photocatalyst under Irradiation of Intensity Modulated UV Light,” *Vac. Surf. Sci.* **63**, 476–481 (2020). doi: 10.1380/vss.63.476

F. KATO, T. SUGIMOTO and Y. MATSUMOTO, “Direct Experimental Evidence for Markedly Enhanced Surface Proton Activity Inherent to Water Ice,” *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 2524–2529 (2020). doi: 10.1021/acs.jpcclett.0c00384

K. HARADA, T. SUGIMOTO, F. KATO, K. WATANABE and Y. MATSUMOTO, “Thickness Dependent Homogeneous Crystallization of Ultrathin Amorphous Solid Water Films,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 1963–1973 (2020). doi: 10.1039/C9CP05981D

T. SUGIMOTO and Y. MATSUMOTO, “Orientational Ordering in Heteroepitaxial Water Ice on Metal Surfaces,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **29**, 16435–17012 (2020). doi: 10.1039/D0CP01763A

B-3) 総説, 著書

T. SUGIMOTO, “Unique Hydrogen-Bond Structures of Water Molecules at Ice Surface,” *Chemistry and Chemical Industry* **73(6)**, 490 (1 page) (2020). (in Japanese)

T. SUGIMOTO, “Peculiar Hydrogen-Bond Structure, Physical Properties and Function of Interfacial Water Molecules Elucidated by Nonlinear Laser Spectroscopy,” *Mol. Sci.* **14**, A0112 (13 pages) (2020). doi: 10.3175/molsci.14.A0112

B-4) 招待講演

T. SUGIMOTO, “Infrared spectroscopy of water-assisted carrier trapping at TiO₂ photocatalyst surfaces with distinct morphologies,” The 3rd Integrated Research Consortium on Chemical Sciences (IRCCS3) Joint International Symposium, Nagoya University, Nagoya (Japan), January 2020.

杉本敏樹, 「赤外分光法を基軸とした電子・分子分光計測の挑戦～水分解光触媒の高活性化に向けた表面エンジニアリングの学理構築～」, 第5回実用エネルギー材料開発のためのオペランド解析研究会, 名古屋工業大学, 名古屋, 2020年3月.

杉本敏樹, 「固体表面の対称性の破れに誘起される水分子集合体の新奇な水素結合構造物性の開拓」, 日本物理学会第75回年次大会, 若手奨励賞受賞記念講演, 名古屋大学, 名古屋, 2020年3月.

杉本敏樹,「非線形レーザー分子分光で明らかになってきた固体表面上の水分子の特異な水素結合構造と物性・機能」, 分子研研究会, オンライン開催, 2020年12月.

杉本敏樹,「固体表面での水素分子の核スピンドYNAMIXスに見られる磁気・電気的応答」, 第8回物質階層を横断する会, オンライン開催, 2020年12月.

杉本敏樹,「固体表面における物理吸着小分子種のコヒーレント非線形分光」, 日本物理学会第76回年次大会, オンライン開催, 2021年3月.

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

The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS-9), Publication committee (2019-2021).

8th Asian Spectroscopy Conference (ASC2021), Organizing committee (2019-2022).

International Workshop on Nonlinear Optics at Interfaces 2022, Conference vice Chair (2019-2022).

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-10) 競争的資金

防衛装備庁安全保障技術研究推進制度(タイプS),「ジャイアント・マイクロフォトンクスによる高出力極限固体レーザー」(代表:平等拓範, 杉本敏樹(研究分担者))(2020年度-2024年度).

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).

科研費若手研究,「MHzパルスレーザーを基軸とした近接場和周波発生分光法の開拓」, 櫻井敦教 (2020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).

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。