

## 杉本敏樹（准教授）（2018年5月1日着任）

櫻井 敦教（助教）  
斎藤 晃（特任研究員）  
鶴岡 和幸（特任研究員）  
市井 智章（特任研究員）  
高橋 翔太（特任専門員）  
佐藤 宏祐（大学院生）  
林 仲秋（大学院生）  
野口 直樹（大学院生）  
望月 達人（特別共同利用研究員）  
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，表面界面科学

A-2) 研究課題：

- a) 電子非共鳴・表面プラズモン非共鳴条件における分子吸着系の三次非線形振動分光
- b) 空間反転対称性の破れた埋没界面系の観測を拓く四次非線形振動分光への展開
- c) メタンカップリング光触媒反応における吸着水の触媒的作用
- d) 水素感度と高空間分解能を有する二次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) 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に観測可能なラマン分光法の確立を目指し、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）させる三次のコヒーレント反ストークスラマン分光法（CARS）に着目し、表面分光測定装置の構築を行ってきた。現在、平坦な Pt(111) 基板表面に蒸着させた透明絶縁体の氷薄膜及び等核二原子分子の H<sub>2</sub>、D<sub>2</sub> ガスに対して CARS 測定に成功した。さらに、昇温脱離法（TPD）と組み合わせた測定により、分子の吸着・脱離プロセスをその場観測することにも成功した。さらに、この TPD-CARS 法を用いることで、結晶氷薄膜の振動励起子の広がりサイズが 100 K から 150 K にかけて温度と共に急速に減少することを明らかにすると共に、アモルファス氷薄膜については結晶化相転移温度のサイズ効果を観測することに成功した。[論文準備中]
- b) 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、振動励起のため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を展開し始めている。この手法を用いて、空間反転対称性が無い水晶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無く、四次非線形光学過程に由来するものであることの実証を得た。[論文準備中]
- c) 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。一般に、光触媒表面に水分子が吸着している場合には、メタンは完全酸化され二酸化炭素に変換されることが知られている ( $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ )。ところが、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てみると、水分子吸着相が二層程度の時に、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された。こ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 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) 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 ( $\text{CH}_4 + \cdot\text{OD} \rightarrow \cdot\text{CH}_3 + \text{HDO}$ ) メチルラジカルを効率的に生成させ、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事が明らかになった ( $2(\cdot\text{CH}_3) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ )。[論文投稿中]

- d) 走査トンネル顕微鏡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顕微分光法 (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。その要素技術である Au ナノ探針を再現性高く作成することに成功するとともに、その探針を用いて STM 発光スペクトルのマッピングや探針増強ラマン分光法に成功するに至っている。現在、MHz 高繰返しレーザー光源を用いた OPA システムの構築も概ね完了しており、ロックイン検出も併用して探針増強和周波発生振動分光に現在取り組んでいる。水分子吸着系は吸着エネルギーがそれほど高くなく脆いため、本手法を本格展開させるために、まずは表面に強固に吸着することが知られているアルカンチオール分子系の自己組織化膜を用いて原理実証実験に取り組んでいる。

#### B-1) 学術論文

**F. AMANO, H. MUKOHARA, H. SATO, C. TATEISHI, H. SATO and T. SUGIMOTO**, “Vapor-Fed Photoelectrolysis of Water at 0.3 V Using Gas-Diffusion Photoanodes of  $\text{SrTiO}_3$  Layers,” *Sustainable Energy Fuels* **4**(3), 1443–1453 (2020). DOI: 10.1039/c9se01068h

#### B-3) 総説, 著書

**T. SUGIMOTO**, “Ferroelectric Ice Films Grown on Metal Surfaces: Orientational Structure and Peculiar Physical Properties of Adsorbed Water Molecules Unveiled by Nonlinear Spectroscopy,” *Chemistry and Chemical Industry*, **74**(5), 354–356 (2021). (in Japanese)

**T. SUGIMOTO**, “New Development of Active Species Observation by Operand Spectroscopy,” *LPM Lett.*, **25**, 16–19 (2021). (in Japanese)

#### B-4) 招待講演

杉本敏樹, 「水分解光触媒ナノ粒子の高活性化に向けた表面エンジニアリングの学理構築」, ナノ学会第 19 回大会, オンライン開催, 2021 年 5 月.

杉本敏樹, 「固体表面における水分子の特異な水素結合構造」, 第 15 回分子科学討論会 2021, オンライン開催, 2021 年 9 月.

杉本敏樹, 「分光計測の挑戦: ナノ粒子光触媒の高活性化表面エンジニアリングにむけて」, 2021 年度日本表面真空学会中部支部研究会, オンライン開催, 2021 年 11 月.

杉本敏樹,「固体表面における分子吸着種のコヒーレント非線形分光」,第13回放射光学会若手研究会,オンライン開催,2021年12月.

T. SUGIMOTO, “Nuclear-spin conversion of molecular hydrogen physisorbed on cryogenic surface,” The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem 2021), Honolulu (U. S. A.) (online), December 2021.

杉本敏樹,「モデル星間水のレーザー分子分光で拓く星間塵の新奇物性と機能」,「自然科学における階層と全体」シンポジウム,オンライン開催,2022年1月.

杉本敏樹,「物質表面吸着水の水素配置・配向特性に迫る和周波発生(SFG)振動分光研究」,レーザー学会学術講演会第42回年次大会,オンライン開催,2022年1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 9<sup>th</sup> International Symposium on Surface Science (ISSS-9), Publication committee (2019–2021).

8<sup>th</sup> Asian Spectroscopy Conference (ASC2021), Organizing committee (2019–2022).

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

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

広島大学 放射光科学研究センター協議会委員(2020-).

文部科学省学術調査官(2021–2023).

学会誌編集委員

*e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*, Guest editor (2021).

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-).

第8回森野ディスカッション/分子研研究会 分子科学研究所対応者(2021.8).

#### 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,「基礎光科学」,2021年度.

理化学研究所(SPring-8),客員研究員,2021年4月-.

#### B-10) 競争的資金

科研費挑戦的研究(萌芽),「高感度非線形ラマン分光法による物理吸着水素分子の極低温量子ダイナミクス直接観察」,杉本敏樹(2021年度–2022年度).

自然科学研究機構若手研究者による分野間連携研究プロジェクト,「コヒーレントラマン分光法による星間ダストモデル表面上の水素の*in-situ* オルト/パラ状態計測とマクロシミュレーションが拓く星形成・物質進化ダイナミクス研究」,杉本敏樹(2021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).  
自然科学研究機構分野融合共同研究,「水を不斉反応場とする精密アミノ酸合成法の開拓」(代表: 山内美穂), 杉本敏樹 (研究分担者) (2021年度).

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).

科研費特別推進研究,「星間塵表面における分子進化の解明: 素過程からのアプローチ」(代表: 渡部直樹), 杉本敏樹 (研究分担者) (2017年度-2021年度).

### C) 研究活動の課題と展望

ヘテロゲ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。