

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）
斎藤 晃（若手研究者雇用特別研究員）
高橋 翔太（若手研究者雇用特別研究員）
佐藤 宏祐（特任研究員）
瀬戸 啓介（特任研究員）
御領 紫苑（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）
高原 裕大（大学院生）
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) 非熱的触媒反応系のオペランド分光と新奇界面現象の発見
- 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新奇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、次世代エネルギー媒体としての水素を取り出すと共に、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、光触媒分野において酸化物光触媒に担持する金属助触媒は、光誘起電子を補足し還元反応（水素発生）を促進することが広く想定されている。ところが、赤外分光法を用いてメタンと水の混合反応条件下における光誘起キャリア（電子・正孔）のオペランド分光を行ったところ、金属助触媒に注入される光誘起電子ではなく、下地の酸化物と金属助触媒の間の複合界面（金属助触媒の縁）にトラップされた光誘起電子が水素発生に対して高い反応活性を示すことが判明した [*J. Am. Chem. Soc.* **146**, 24800 (2024)]。実際に、原子間力顕微鏡を用いたケルビンプローブ力測定を実施し局所仕事関数を観測したところ、下地の酸化物と金属助触媒の間の複合界面における光誘起キャリアの存在サイトを特定するに至っている [Sato *et al.*, in preparation]。また、担持する金属種と担持量に依存して、メタンと水の混合系における完全酸化種・部分酸化種の反応選択性・及び反応カインेटクスが大きく変調されることを見出し、「金属助触媒が正孔を補足し酸化反応にも積極的に関与している」 [*Angew. Chem., Int. Ed.* **62**, e2023060

(2023)]]という我々が禁煙世界に先駆けて提示した新たな描像をさらに裏付ける重要な証拠を得た [Chem. Commun., in press (2025)]。これらの触媒材料側に関する最先端の知見を生み出すだけでなく、表面分子科学の観点からは、水蒸気雰囲気下の非熱的水分解水素発生反応において触媒活性が最大になる反応条件を解明し、水分子の存在量や水素結合構造／状態を設計・制御する方向性、すなわち『界面水のエンジニアリング』により既存の限界を突破して水素発生反応の更なる活性向上を図る新たな研究開発の方向性を示すことに成功した [J. Am. Chem. Soc. **146**, 22276 (2024)]。

- 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4桁以上低減させることが可能となった [T. Sugimoto *et al.*, submitted]。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 [Yoshizawa *et al.*, in preparation, Takahara *et al.*, in preparation, Commun. Mater. **5**, 204 (2024), Phys. Rev. Mater. **7**, 115803 (2023)]。とりわけ、本分光手法において重要となる ω_3 パルスの時間遅延をフェムト秒オーダーで精密に制御することにより、表面分子系のラマン活性振動モードの超高速ダイナミクスの計測に世界初で成功すると共に、この方法論をアモルファス物質に適用することで、アモルファス物質のブロードな振動スペクトルを一意的に成分分解する新しい解析方法論の開発に成功した [Yoshizawa *et al.*, in preparation]。
- 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、更に、水溶液中に埋没した電極表面由来の信号計測に成功してきた [Kanai *et al.*, in preparation]。また、非対称にパルスシェーブした光照射により三次非線形光学効果を誘起することで、既存の分光法では困難であった、水溶液環境下に埋没したモデル炭素電極表面やナノ分子修飾電極表面における溶液-電極界面の高感度観測や、電気化学条件下におけるそれらの状態変化をオペランド観測で捉えることにも成果に先駆けて成功するに至った [Kin *et al.*, in preparation, Kanai *et al.*, in preparation]。
- 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.*, in preparation]、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 [J. Phys. Chem. Lett. **14**, 6919 (2023)]、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存在する分子系の和周波発生振動スペクトルの計測に成功するに至った [Asakurai *et al.*, submitted (Nano Lett., under review)]。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信号を飛躍的に増大させる新

技術の構築にも成功すると共に[Takahashi *et al.*, submitted (*Nat. Photonics*, under review)], 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世界に先駆けて成功してきている [Mochizuki *et al.*, in preparation, 講演奨励賞受賞 (望月達人), 第 23 回日本表面真空学会中部支部若手講演会]。

B-1) 学術論文

H. SATO, H. SAITO, T. HIGASHI and T. SUGIMOTO, “Critical Impacts of Metal Cocatalysts on Oxidation Kinetics and Optimal Reaction Conditions of Photocatalytic Methane Reforming,” *Chem. Commun.* **61**, 5942–5945 (2025). DOI: 10.1039/D4CC06774F

N. AIGA and T. SUGIMOTO, “Tuning the Thermodynamic Ordering of Strongly Correlated Protons in Ice by Angstrom-Scale Interface Modification,” *Commun. Mater.* **5**, 204 (2024). DOI: 10.1038/s43246-024-00648-4

H. SATO and T. SUGIMOTO, “Direct Operando Identification of Reactive Electron Species Driving Photocatalytic Hydrogen Evolution on Metal-Loaded Oxides,” *J. Am. Chem. Soc.* **146**(36), 24800–24807 (2024). DOI: 10.1021/jacs.3c14558

Z. LIN, H. SAITO, H. SATO and T. SUGIMOTO, “Positive and Negative Impacts of Interfacial Hydrogen Bonds on Photocatalytic Hydrogen Evolution,” *J. Am. Chem. Soc.* **146**(32), 22276–22283 (2024). DOI: 10.1021/jacs.4c04271

B-4) 招待講演

杉本敏樹, 「非熱的メタン転換触媒技術の学理を拓くオペランド分光/表面計測」, 第 14 回次世代天然ガス利用を考える若手勉強会, 静岡, 2024 年 12 月.

杉本敏樹, 「オペランド分光法による触媒 反応場における界面水の分子科学」, 学術変革領域研究 (A) イオン渋滞学第一回固体触媒 WG, 東京, 2024 年 9 月.

杉本敏樹, 「界面非線形振動分光法の 新たな動向紹介～最近の挑戦例から～」, 学術変革領域研究 (A) イオン渋滞学第一回複合材料 WG, 名古屋, 2024 年 9 月.

A. SAKURAI, “Tip-enhanced sum frequency generation for molecular vibrational nanospectroscopy,” Oktoberfest of Chemical Physics, Okazaki (Japan), October 2024.

A. SAKURAI, “Tip-enhanced sum frequency generation for molecular vibrational nanospectroscopy,” Korea-Japan Symposium on Molecular Science 2024, Busan (Korea), June 2024.

T. SUGIMOTO, “Pioneering nonlinear optical spectroscopy to break through the detection limit of nanoscale interfaces,” 2024 Korea-Japan Symposium on Molecular Science, Busan (Korea), June 2024.

B-6) 受賞, 表彰

杉本敏樹, OPIC, TILA-LIC international conference 2024 Best paper award (2024).

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

日本物理学会領域運営委員(領域9)(2024–2025)。(櫻井敦教)

日本物理学会第79回年次大会講演座長(領域9)(2024)。(櫻井敦教)

日本物理学会2025年春季大会シンポジウム提案および世話人(領域9)(2025)。(櫻井敦教)

日本表面真空学会若手部会運営委員(2025)。(佐藤宏祐)

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)。

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–2025年3月。

理化学研究所, 客員研究員, 2021年4月–2025年3月。(櫻井敦教)

B-9) 学位授与

LIN, Zhongqiu, “Critical Impacts of Interfacial Hydrogen Bonds on Photocatalytic Hydrogen Evolution via Water Splitting,”
2025年3月, 博士(理学)。

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)。

科研費挑戦的研究(萌芽), 「少数分子の配向を検出可能にする新規振動和周波発生分光法の創出」, 櫻井敦教(2024年度–2025年度)。

科学技術振興機構ACT-X研究(受託研究), 「光触媒表面の反応場設計を拓く光誘起活性種のオペランド分光」, 斎藤 晃(2024年度–2025年度)。

科研費基盤研究(B), 「zepto秒原子・分子・素粒子物理学のための中赤外レーザー駆動X線分光システムの開発」, 金井恒人(2024年度–2025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)。

科研費学術変革領域研究(A), 「イオン渋滞現象の解明に向けた高度計測技術の統合利用」(代表者: 中村崇司), 杉本敏樹(研究分担者)(2024年度–2028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月に当研究室発足以来、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。