

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（特任助教）
高橋 翔太（特任助教）
佐藤 宏祐（特任助教）
瀬戸 啓介（特任研究員）
林 仲秋（特任研究員）
酒井広文（特別協力研究員）
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）
北山 拓（特別共同利用研究員）
吉村 凜士（特別共同利用研究員）
土居 篤史（特別共同利用研究員）
天野 里咲（特別共同利用研究員）
殿元 裕介（特別共同利用研究員）
榊原 隆之（技術支援員）
浦野 宏子（事務支援員）
大久保 麻由佳（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：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計測への応用
- d) 二次非線形極微分光法の開発と新奇ナノ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し，水素の生成やより高付加価値の分子への返還をエネルギー低消費型の温和な条件で実現する非熱的触媒技術は，持続可能な社会の実現に向けた重要課題である。一般に，酸化物光触媒に担持された金属助触媒は，光誘起電子を補足して還元反応（水素発生）を促進すると考えられてきた。これに対し，我々はメタン・水共存条件下でのオペランド分光により，金属助触媒そのものに注入された光誘起電子ではなく，酸化物と金属助触媒の間の複合界面，特に金属助触媒の縁部にトラップされた光誘起電子こそが高い反応活性を示すことを先駆的に明らかにし，さらに原子間力顕微鏡及びケルビンプローブ力顕微鏡を用いてその活

- 性電子の存在サイトを実空間で特定すること成功した [Sato *et al.*, submitted, *J. Am. Chem. Soc.* **146**, 24800 (2024)]。また、担持する金属種及び担持量に応じて、メタン・水混合系における完全酸化生成物・部分酸化生成物の選択性や反応カインेटクスが大きく変調されることを見出した。これは、「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 [Sato *et al.*, *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速度論的観点からさらに強く裏付ける成果である [Chem. Commun. **61**, 5942 (2025)]。さらに、近年注目される他の非熱的反応場として、直流電流印加触媒によるメタンドライリフォーミング反応にも着目し、オペランド赤外・可視・軟X線分光 (UVSOR) を先駆的に展開した。その結果、半導体エレクトロニクス (電子・正孔) と固体イオニクス (カチオン・アニオンレドックス) の物理が融合した新しい化学反応メカニズムを見出した [Sato *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **16**, 12973 (2025)]。加えて、表面分子科学の観点からは、水酸基と分子状吸着水の存在量や水素結合状態を系統的に制御させたオペランド分光実験から、水酸基や強い水素結合ネットワークの存在が光触媒や直流電流印加触媒といった非熱的反応を阻害することを見出し、既存の元素戦略・材料戦略の限界を超えて水素発生反応の更なる活性向上を目指す「界面水エンジニアリング」の指針を提示・実証した [Lin *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.*, submitted]。
- 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 高繰返しフェムト秒レーザーを基盤として、時間的に非対称なパルス波形制御とフェムト秒精度の遅延制御を導入した新しい“時間-周波数領域ハイブリッドコヒーレント界面非線形分光法”を開発した。本手法により、従来は電子共鳴やプラズモン共鳴を用いて信号増大しなければ観測が不可能であった表面吸着分子系のラマン振動モードを、汎用的かつ高感度に検出可能とした [T. Sugimoto *et al.*, *Nano Lett.*, submitted]。これにより、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.*, submitted, Seto *et al.*, in preparation, Takahara *et al.*, in preparation]。さらに、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-ピコ秒の超高速領域で系統的に制御することにより、アモルファス材料に特有のブロードで重なり合った振動スペクトルを一意的に成分分解する新たな解析法の開発に成功し、非晶質材料の微視的構造解析と構造機能関連の解明に新しい道を拓いた [特許出願 2025-144216, Yoshizawa *et al.*, in preparation]。さらに本手法をアモルファス氷 (H₂O・CO₂) に吸着した水素分子系の量子回転状態検出に発展させ、低次元束縛回転状態の直接観測に成功した [Oyamada *et al.*, in preparation, Furuya *et al.*, *Astrophys. J.* **1001**, 62 (2026)]。
- 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、空間反転対称性が界面に選択的な強力な計測法である。一方で、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内部の“埋もれた界面”には適用が難しいという本質的制約があった。この課題を克服するため、物質中透過に優れた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) し、それを第二高調波でコヒーレントにアップコンバートする四次非線形界面分光法を新たに開拓している [Kanai *et al.*, in preparation]。複数のフェムト秒パルスを用いる埋没界面の非線形分光においては、バルク物質由来の白色光の異常発生が界面信号観測の主要な妨害要因であったが、我々は相互位相変調効果に着目することでその妨害光の発生を抑制・制御する方法を新たに確立することに成功した [Kanai *et al.*, *Opt. Lett.* **50**, 7087 (2025)]。更に、空間分散を有する広帯域フェムト秒パルスを集光した際の波面回転現象を新たに非線形分光に導入することで、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電極材料系の界面を高感度に観測することに成功すると共に、電気化学条件下での界面状態変化をリアルタイムに捉えるオペランド観測にも成果に先駆けて成功した。これにより、電極の劣化挙動の解析から電極の高耐久性の付与指針の提示や、非自明な固液界面分子ダイナミクスを発見するに至った [Kin *et al.*, in preparation, Kanai *et al.*, in preparation, *CLEO/Europe-EQEC, Optica, EI-2.4*. (2025)]。

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、空間反転対称性が破れた表面界面系における極性分子凝集系の機能発現のカギを握る up/down 配向構造を光の回折限界を超えたナノ空間分解能で観測可能とする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成功した [Sakurai *et al.*, *Nano Lett.* **25**, 6390 (2025), Takahashi *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **130**, 373–385 (2026), *Phys. Rev. Lett.* **134**, 206901 (2025)]。更に、本手法の高度化として、STM の局所電場変調によりナノギャップ近接場和周波信号を飛躍的に増大する新技術を開発し [Takahashi *et al.*, *Nature Commun.* **17**, 2012 (2026)], 加えてフェムト秒時間分解能を有する局所位相敏感ダイナミクス計測法の構築 [Sakurai *et al.*, *J. Chem. Phys.* **164**, 074202 (2026), Featured Article], 及びより高次の非線形信号の探針増強検出に世界初で成功した [Sakurai *et al.*, in preparation]。また、従来困難と考えられていた Pt や Ni などの非プラズモニック基板表面上の分子系に対しても本探針増強分光が可能性であることを実証し [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], 探針先端ので生じる極限的な光電場増強現象を分子の量子状態制御へ応用する新しいナノフォトンクス研究にも着手すると共に [Takahashi *et al.*, in preparation], 通常の遠隔場分光では達成不可能であった高励起振動状態の生成にも成功した [Mochizuki *et al.*, submitted]。

B-1) 学術論文

A. SAKURAI, S. TAKAHASHI, T. MOCHIZUKI, T. HIRANO, A. MORITA and T. SUGIMOTO, “Tip-Enhanced Sum Frequency Generation Spectroscopy Using Temporally Asymmetric Pulse for Detecting Weak Vibrational Signals,” *J. Chem. Phys.* **164**(7), 074202 (2026). DOI: 10.1063/5.0310824

S. TAKAHASHI, A. SAKURAI, T. MOCHIZUKI and T. SUGIMOTO, “Giant Near-Field Nonlinear Electrophotonic Effects in an Angstrom-Scale Plasmonic Junction,” *Nat. Commun.* **17**, 2012 (2026). DOI: 10.1038/s41467-026-68823-4

S. TAKAHASHI, K. KUMAGAI, A. SAKURAI, T. MOCHIZUKI, T. HIRANO, A. MORITA and T. SUGIMOTO, “Tip-Enhanced Sum-Frequency Vibrational Nanoscopy beyond the Diffraction Limit,” *J. Phys. Chem. C* **130**(1), 373–385 (2026). DOI: 10.1021/acs.jpcc.5c05411

T. KANAI, C. X. JIN, H. TSUNEKAWA, A. SAKURAI and T. SUGIMOTO, “Dramatic Enhancement of Supercontinuum Generation in H₂O by Non-Harmonic Two-Color Excitation,” *Opt. Lett.* **50**(22), 7087–7090 (2025). DOI: 10.1364/OL.575734

H. TEDZUKA, H. SAITO, N. MATSUMOTO, M. NAGASAKA, H. SATO, Y. SEKINE and T. SUGIMOTO, “Nonthermal Catalytic Origin in DC-Enhanced Dry Reforming of Methane Unveiled by Multimodal Operando Analyses,” *J. Phys. Chem. Lett.* **16**, 12973–12981 (2025). DOI: 10.1021/acs.jpcclett.5c03159

A. SHIOTARI, S. LIU, G. TRENINS, T. SUGIMOTO, M. WOLF, M. ROSSI and T. KUMAGAI, “Picocavity-Enhanced Raman Spectroscopy of Physisorbed H₂ and D₂ Molecules,” *Phys. Rev. Lett.* **134**(20), 206901 (2025). DOI: 10.1103/PhysRevLett.134.206901

A. SAKURAI, S. TAKAHASHI, T. MOCHIZUKI and T. SUGIMOTO, “Tip-Enhanced Sum Frequency Generation for Molecular Vibrational Nanospectroscopy,” *Nano Lett.* **25**(16), 6390–6398 (2025). DOI: 10.1021/acs.nanolett.4c06065

B-3) 総説, 著書

T. SUGIMOTO, “Bridging Ideal Model Surfaces and Practical Material Surfaces: Unveiling Reaction Field of Photocatalytic Water-Splitting Hydrogen Evolution via Operando Infrared Spectroscopy,” *Vac. Surf. Sci.*, **68**(4), 218–225 (2025). DOI: 10.1380/vss.68.218 (in Japanese)

B-4) 招待講演

杉本敏樹,「次世代表面・界面科学の開拓に向けたオペランド分光の新展開・非線形分光計測の限界突破」, 東京大学物性研究所短期研究会「現代表面科学の到達点とフロンティアを超えて」, 柏, 2026年2月.

杉本敏樹,「非線形分子分光計測の限界突破:遠隔場から近接場へ」, 表面界面スペクトロスコピー, 湘南, 2025年12月.

櫻井敦教,「探針増強非線形分光の開発と和周波発生分光への挑戦」, 新領域開拓課題「一分子の科学」合同合宿セミナー, 長柄町, 2025年10月.

櫻井敦教,「探針増強非線形分光の開拓と振動和周波発生分光法への展開」, 第9回日本表面真空学会若手部会研究会, つくば, 2025年10月.

杉本敏樹,「非線形分子分光分析の限界突破:近接場和周波発生振動分光の新展開」, 日本分析化学会第74年会, 札幌市, 2025年9月.

杉本敏樹,「探針増強型近接場非線形分光の新展開:次世代界面分子観測と巨大非線形ナノエレクトロフォニクスの開拓」, 第28回プラズモニク化学シンポジウム, 東京, 2025年6月.

T. SUGIMOTO, “Innovations in Sum-Frequency Generation Vibrational Spectroscopy of Interfacial Molecular Systems: From Far-Field to Near-Field,” The 2nd International Symposium on Molecular Materials for Future International Workshop on Molecular Materials, Sendai (Japan), September 2025.

T. SUGIMOTO, “Advancing Second-Order Nonlinear Sum-Frequency Generation Vibrational Spectroscopy from Far-Field to Near-Field,” 15th Asia-Pacific Conference on Near-field Optics, Bali (Indonesia), August 2025.

T. SUGIMOTO, “Probing Interfacial Molecular Structures on Metal Surfaces: Advances in Sum-Frequency Generation from Far-Field to Near-Field,” The 82nd Okazaki Conference “Recent Advances and Perspectives of Interfacial Materials and Molecular Sciences Lead by Next-Generation Laser Techniques and Computational Science,” Okazaki (Japan), July 2025.

A. SAKURAI, “Tip-Enhanced Sum Frequency Generation for Detecting Weak Vibrational Signals Using a Temporally Asymmetric Pulse and Self-Heterodyne Detection,” Spins on Surfaces and Light-Matter Interaction—Satellite Workshop to STM’25, Seoul (Korea), July 2025.

B-6) 受賞, 表彰

櫻井敦教, 原子・分子・光科学 (AMO) 討論会第12回ポスター発表賞 (2025).

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–).

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–2027年3月.

理化学研究所, 客員研究員, 2021年4月–2027年3月. (櫻井敦教)

総合研究大学院大学先端学術院, 講義「基礎光科学」, 2025年7月–2025年10月.

B-10) 競争的資金

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アナログ分光」, 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).

科研費若手研究, 「オペランド分光計測に基づく光触媒表面反応の微視的理解と機能創出」, 斎藤 晃 (2025年度–2027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」(代表者: 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)」(代表者: 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).

科学技術振興機構経済安全保障重要技術育成プログラム(K Program)研究開発構想(個別研究型)「輸送機等の革新的な構造を実現する複合材料等の接着技術」, 「革新的軽量構造を実現する複合材接着技術に関する研究開発とその学理構築」(代表者: 岡部朋永), 杉本 敏樹(研究分担者) (2025年度–2030年度).

科学技術振興機構K Program(受託研究), 「in-situ 非線形分光による界面凝集構造評価」(代表者: 田中敬二), 杉本敏樹(研究分担者) (2025年度–2026年度).

C) 研究活動の課題と展望

これまで当研究室では, 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3つの課題に真正面から挑戦してきた。第一に, 「プラズモン共鳴や電子共鳴に依存せず, 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」, 第二に「光の回折限界を超えたナノスケール空間で表面・界面分子系を観測する極微非線形分光法の開発」, 第三に「オペランド分光法の開拓による光触媒微粒子をはじめとする複雑系・実材料系の表面界面分子科学の開拓」に取り組んできた。2018年5月の当研究室が発足以来, こ

れら3つの基軸に沿って進めてきた分野先導的研究は着実に成果として結実し、現在は、各分野においてさらなる飛躍につながる新現象の発見や新展開のフェーズに移りつつある。その進展は、競争的資金の獲得、国際的な成果発信、若手研究者の育成、共同研究の拡大という形で高いレベルで実を結んできている。

加えて、表面・界面分光分野における国際会議(岡崎コンファレンス)の企画・開催を通じて、国内外の第一線研究者と次世代研究者が集う議論と連携の場を形成し、日本発の研究潮流を発信する当該分野の拠点としての存在感を高めてきている。研究成果の創出にとどまらず、分野全体の発展を牽引する学術コミュニティ形成にも貢献している。今後は、これまで独立に発展・挑戦してきた上記3つの研究機軸をより高度に融合し、従来の実験手法で開拓が困難であった未踏の表面・界面領域や実材料・複雑系界面における新たな分子科学の創成を力強く推進する。また、こうした先端的計測研究を産学官の緊密な連携のもとで発展・応用し、「表面界面エンジニアリング」および「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・研究潮流を作り出す。これにより、環境・エネルギー分野をはじめとする人類社会が直面する重要課題の解決に貢献していく。