

研究活動の概要と主な成果

1. 金属表面における氷薄膜のプロトン秩序

身の回りに存在する結晶氷 Ih は、水素結合ネットワーク中の水分子の配向が無秩序な常誘電状態にある。自発的対称性の破れに起因した氷の配向秩序相（強誘電氷 XI 相）は、72 K 以下の温度領域でしか存在できない ($T_c=72$ K) と考えられてきた。そこで、ヘテロダイン検出法を組み合わせた“配向敏感かつ高感度な赤外 - 可視和周波発生 (SFG) 振動分光法”を用いて、異種界面の異方場を利用して氷の強誘電的な配向秩序（空間反転対称性の破れ）を創出可能か否かを検証した。超高真空中で 140 K の Pt(111) 基板にヘテロエピタキシャル成長させた氷薄膜に対して水分子の配向を調べた結果、表面直上の第一層の水分子が Pt 原子との相互作用で H を Pt（下地）に向けて配列した H-down 配向をとることが明らかになった。その上の氷薄膜中の水分子にもアイスルールの制約下で H-down 配向秩序が伝搬し、強誘電状態が氷膜全体に発現することが判明した。さらに、熱的安定性を調べたところ、この強誘電氷薄膜の T_c がバルク強誘電氷 XI の T_c よりも 2 倍以上も高いことが世界初で明らかになった。

また、同位体効果を検証した結果、水素結合における核の量子効果の影響で、 H_2O 氷薄膜に比べて D_2O 氷薄膜の T_c が約 4 K 高温にシフトすることも突き止めた。「ヘテロ界面における異方的な相互作用を用いて、バルクとは異なる配向構造（誘電物性）や熱的安定性を有した極性分子薄膜を創成可能である」というアイデアは、新しい強誘電デバイス材料開発のブレイクスルーにつながるものと考えている。

Origins of emergent high- T_c ferroelectric ordering in heteroepitaxial ice film: Sum-frequency generation spectroscopy of H_2O and D_2O ice films on Pt(111)

Norihiro Aiga, Toshiki Sugimoto, Yuji Otsuki, Kazuya Watanabe & Yoshiyasu Matsumoto;;

Phys. Rev. B, **97**, 075410 (2018). [21 pages] [DOI: 10.1103/physrevb.97.075410]

2. 氷表面の構造緩和

偶数次の非線形分光である SFG 分光は、空間反転対称性を有する常誘電氷 Ih に対しては表面敏感な分光手法となる。そこで、氷 Ih(0001) 表面に対してヘテロダイン検出 SFG 振動分光を行ったところ、氷表面の第一層 (B1) から第二層 (B2) において、 $O_{B1}-H\cdots O_{B2}$ 水素結合の方が $O_{B1}\cdots H-O_{B2}$ 水素結合よりも平均的に数% 距離が長いことが判明した。このように、氷 Ih という我々にもっとも身近な固体の表面において、水分子の up/down の向きが層間水素結合の強弱（動的揺らぎと平均的な構造）に本質的な影響を及ぼすことが世界初で明らかになった。

Unveiling subsurface hydrogen-bond structure of hexagonal water ice

Yuji Otsuki, Toshiki Sugimoto, Tatsuya Ishiyama, Akihiro Morita, Kazuya Watanabe & Yoshiyasu Matsumoto;

Phys. Rev. B, **96**, 115405 (2017) [DOI: 10.1103/physrevb.96.115405]

3. 水分解光触媒のキャリアダイナミクスを支配する水分子の水素結合

水分解光触媒は光誘起電荷による水の還元反応で水素を生成する事ができ、エネルギーや環境問題の解決に貢献する“化学技術”として期待されている。しかし、今後の高活性触媒開発のキーとなる“触媒表面における反応活性サイト”に関する分子レベルの知見は極めて限定的である。

そこで、室温の水蒸気雰囲気下で光触媒表面のみを水液膜で覆い、粒子形状の異なる種々の TiO₂ ナノ粒子光触媒に対する赤外振動分光・光誘起電荷の過渡吸収測定、及び顕微過渡吸収を行った。その結果、「光触媒微粒子の凝集度が高いほど、界面が効率的な電荷捕捉サイトとなり反応活性が増大する」、「球状の粒子には、OH 伸縮振動が大きく低波数シフトした表面第一層吸着水が特異的に存在し、その吸着水による効率的な光誘起電荷捕捉効果により平坦な粒子よりも反応活性が高くなる」こと等が世界初で明らかになった。

Water-assisted hole trapping at highly curved surface of nano-TiO₂ photocatalyst

Kenji Shirai, Gianluca Fazio, Toshiki Sugimoto, Daniele Selli, Lorenzo Ferraro, Kazuya Watanabe, Mitsutaka Haruta, Bunsho Ohtani, Hiroki Kurata, Cristiana Di Valentin & Yoshiyasu Matsumoto; *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 1415-1422 (2018) [DOI: 10.1021/jacs.7b11061]

総説・著書

1. Sum-frequency generation spectroscopy of heteroepitaxial ice films: Unveiling orientation of water molecules, and structural and physical properties of ice

Toshiki Sugimoto;
J. Spectrosc. Soc. Jpn., **67**, 189-196 (2018)

学会発表・講演

1. 赤外分光・和周波発生分光による水分子凝集系の表面・界面における創発物性と反応活性に関する研究 | 招待講演 (国内)

杉本敏樹;
日本分光学会年次大会, 慶應義塾大学 日吉キャンパス, 5月23日

2. 固体表面の対称性の破れに誘起される水分子凝集系の配向秩序と電荷移動ダイナミクス | 招待講演 (国内)

杉本敏樹;
日本物理学会 2018 年秋季大会 領域 9 領域シンポジウム, 11aC115-7, 同志社大学京田辺キャンパス, 9月11日

3. レーザー非線形分光法が拓く固体表面吸着水の創発機能研究 | 招待講演 (国内)

杉本敏樹;
第3回 科学技術交流財団「マイクロ固体フォトニクス」研究会, 分子科学研究所, 11月26日

4. Water-assisted hole trapping at the highly curved surface of nano photocatalyst | 招待講演 (海外)

Toshiki Sugimoto;
FHI-JST Joint Symposium, Harnack Haus (FHI), Germany, November 1st

5. Toward understanding reactive surface species in photocatalytic water splitting | 招待講演 (海外)

Toshiki Sugimoto;
The 2nd IMS-NANOTEC Joint Research Meeting, Institute for Molecular Science, Okazaki, Japan, November 22th

6. Effects of Interface on Orientational Ordering of Heteroepitaxially Grown Ice Film | 招待講演 (海外)

Toshiki Sugimoto;
*The AVS Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings and Interfaces (PacSurf 2018), TF-MoM9,
Waikoloa Beach Marriott Resort, Hawaii, December 3rd*

7. 和周波発生振動分光による氷の強誘電性の基板依存性 | 口頭講演 (2B08)

相賀則宏, 杉本敏樹, 渡邊一也, 松本吉泰;
第12回分子科学討論会, 福岡国際会議場, 9月11日

8. MoS₂ナノシートにおける光腐食反応の印加電位依存性 | ポスター発表 (2P072)

小林柚子, 渡邊一也, 杉本敏樹, 松本吉泰;
第12回分子科学討論会, 福岡国際会議場, 9月11日

9. 二次元物質によるアルカリ単原子層プラズモン応答の変調 | 口頭講演 (3A10)

吉田龍矢, 田中駿介, 渡邊一也, 杉本敏樹, 松本吉泰;
第12回分子科学討論会, 福岡国際会議場, 9月12日

10. 二次元物質によるアルカリ単原子層プラズモン応答の変調 | ポスター (2P50S)

吉田龍矢, 田中駿介, 渡邊一也, 杉本敏樹, 松本吉泰;
2018年日本表面真空学会学術講演会, 神戸国際会議場, 11月20日

11. Rh(111)上に作製した氷薄膜のヘテロダイナミクス検出和周波発生振動分光 | ポスター (1P42S)

大槻友志, 杉本敏樹, 渡邊一也, 松本吉泰;
2018年日本表面真空学会学術講演会, 神戸国際会議場, 11月19日

受賞

1. PCCP Prize 2018

Toshiki Sugimoto;

“Unveiling Emergent Properties of Strongly Correlated and Frustrated Proton System:
Sum-Frequency-Generation Spectroscopy of Heteroepitaxial water Ice”

2. 日本化学会第 98 回春季年会 優秀講演賞 (学術)

杉本敏樹;

“結晶氷 1h(0001) 最表面における構造転移と H/D 交換反応の促進”

3. 日本分光学会 奨励賞

杉本敏樹;

“赤外分光・和周波発生分光による水分子凝集系の表面・界面における創発物性と反応活性に関する研究”

4. 公益信託 分子科学研究奨励森野基金

杉本敏樹;

“対称性の破れに誘起される分子凝集系の創発物性と反応ダイナミクスの研究”

メンバー



准教授 杉本 敏樹 Toshiki SUGIMOTO

博士研究員 相賀 則宏 Norihiro AIGA

D2 加藤 史明 Fumiaki KATO

M2 東 泰佑 Taisuke HIGASHI

M1 佐藤 宏祐 Hiromasa SATO

秘書 青木 純子 Junko AOKI

秘書 福富 幸代 Yukiyo FUKUTOMI