

研究活動の概要と主な成果

1. 和周波発生振動分光法による結晶氷表面の新たな構造転移の発見とナノサイズ効果の解明

水分子の集合体である氷は地球大気においては極域の上空に、宇宙においては星間分子雲に偏在しており、その表面は大気や分子雲の環境に重要な影響を及ぼす種々の化学反応・分子進化の反応場として機能している。我々は、氷表面における水分子の微視的な構造や動的性質を解明するべく、超高真空中で作製した高純度な単結晶氷 Ih の最安定 (0001) 表面 (ベール面) に対してヘテロダイン検出和周波発生 (SFG) 振動分光を行った。氷表面の水素結合 OH の伸縮振動バンドとダングリング OH の伸縮振動バンドについてピーク強度と波数分布の温度依存性を系統的に測定した。その結果、従来の研究において存在が想定されていた『結晶氷最表面における水素 (ダングリング OH) 秩序相 (Fletcher 相)』が実際には存在しないことを実証することに成功した。

また、「結晶氷の最表面層には結晶相とも液体相 (擬似液体相) とも異なる“熱力学的に安定”な中間相が 120 K から 200 K の温度領域において存在する」ことを世界初で発見した。

さらに、ナノサイズの単結晶氷 Ih の微粒子を作成し、その (0001) 表面について同様の測定を行ったところ、転移温度 120 K において観測されていた結晶相 - 中間相の転移が氷のナノサイズ化に伴って 90 K 程度にまで低下することを見出した。

Topologically Disordered Mesophase at the Topmost Surface Layer of Crystalline Ice

Toshiki Sugimoto, Yuji Otsuki, Tatsuya Ishiyama, Akihiro Morita, Kazuya Watanabe & Yoshiyasu Matsumoto;
Phys. Rev. B (Rapid communication), **99**, 121402(R) (7 pages) (2019) [DOI: 10.1103/physrevb.99.121402]

2. 水分子間水素結合において特異的に競合する 2 種の量子効果の解明

水素は最も軽い元素であるため、水素を介して形成される分子間の水素結合は、その零点振動やトンネルといった「核の量子効果」の影響を一般に強く受ける。我々は、様々な同位体濃度比をもつ同位体混合結晶氷 ($\text{H}_2\text{O}+\text{HDO}+\text{D}_2\text{O}$) を作製し、その氷の昇温脱離過程を同位体選択的かつ系統的に世界初で観測した。その結果、(1) 水素結合の切断を直接担う脱離水分子が重水素化されることによって水素結合のエネルギーが増大すること (脱離分子種依存性)、及び (2) 脱離水分子と相互作用する周囲の水分子が重水素化されることによって水素結合のエネルギーが減少すること (同位体環境依存性) を発見した。

遷移状態理論と水素結合の量子力学的モデル計算による考察の結果、(1) 脱離分子種依存性については、脱離分子の表面吸着状態 (始状態) における『束縛回転振動の零点エネルギー』に起因することを導き出した。

さらに、(2) 同位体環境依存性については、H を介した O-H \cdots O 結合と D を介した O-D \cdots O 結合で分子間ポテンシャルに差異を生じさせる『非調和結合における量子効果』に起因することを見出した。

この二種類の量子効果が競合することにより、H を D に置換することで水分子間の水素結合距離が長くなる (体積が大きくなる) にもかかわらず、その結合はむしろ強くなる (結合エネルギーは大きくなる) という同位体効果が水分子の凝集系 (液体水や氷) において特異的に発現することを明らかにすることができた。物理化学的礎となることが期待される。物理化学的礎となることが期待される。

Enhanced Structural Disorder at a Nanocrystalline Ice Surface

Yuji Otsuki, Kazuya Watanabe, Toshiki Sugimoto & Yoshiyasu Matsumoto;
Phys. Chem. Chem. Phys. **21**, 20442-20453 (2019) [DOI: 10.1039/c8cp07269h]

3. オペランド赤外分光法によるメタン水蒸気改質光触媒の反応活性種の解明

非常に安定なメタン分子の C-H 結合を活性化させるには典型的には 700°C 以上の高温が必要となり大量のエネルギー消費を伴う。メタン活性化を室温近傍で実現する化学技術として、我々は NaTaO₃ や TiO₂、Ga₂O₃ などの酸化物微粒子光触媒によるメタンの水蒸気改質反応に着目し、メタン活性化に資する光触媒反応メカニズムを解明するための拡散反射オペランド赤外分光装置を独自に構築した。メタンガスや水蒸気の圧力を系統的に変化させた条件下での反応評価とオペランド赤外分光により、これらの光触媒試料に対して普遍的に、35-40 kJ/mol 程度のエネルギーでメタン分子が酸化的解離吸着する過程がメタン改質光触媒反応全体の律速過程であることが明らかになった。

また、このメタン初期酸化反応を直接担う触媒表面の活性種は水酸基ラジカル（水分子が光誘起正孔を補足して解離したもの）であることを解明することに成功し、酸化物表面の酸素イオン種はメタン活性化に直接寄与していないことが判明した。これにより、光照射によって生じた光誘起正孔 (h^+) を表面吸着水分子と反応させて水酸基ラジカル ($\cdot\text{OH}$) に効率的に変換させることがメタン改質反応活性の増大に極めて重要であることが明らかになった。

Unveiling Two Deuteration Effects on Hydrogen-Bond Breaking Process of Water Isotopomers

Fumiaki Kato, Toshiki Sugimoto, Kuniaki Harada, Kazuya Watanabe, Yoshiyasu Matsumoto;
Phys. Rev. Materials, **3**, 112001(R) (7 pages) (2019) [DOI: 10.1103/physrevmaterials.3.112001]

その他の原著論文

1. Vapor-fed photoelectrolysis of water at 0.3 V using gas-diffusion photoanodes of SrTiO₃ layers

Fumiaki Amano, Hyosuke Mukohara, Hiroki Sato, Chihiro Tateishi, Hiromasa Sato & Toshiki Sugimoto; *Sustain. Energy Fuels*, **4**, 1443-1453 (2020) [DOI: 10.1039/C9SE01068H]

総説・著書

1. 水分子凝集系における水素原子の位置に敏感な和周波発生振動分光法

杉本敏樹; *エレクトロニクスコミュニケーション*, **34**, 19-24 (2019)

2. 和周波発生振動分光計測と分子シミュレーションからみる氷表面の分子構造

杉本敏樹, 石山達也;
 アンサンブル: 分子シミュレーション研究会会誌, **21**, 177-184 (2019) [DOI: 10.11436/mssj.21.177]

学会発表・講演

1. Proton ordering in heteroepitaxial ice films | 招待講演 (国内)

Toshiki Sugimoto;
IMS Symposium Water at Interfaces 2018, Okazaki Conference Center, Okazaki (Japan), January

2. Challenge of infrared spectroscopy: Unveiling water-assisted carrier trapping at TiO₂ nano-photocatalyst with distinct particle morphologies | 招待講演 (国内)

Toshiki Sugimoto;
The 81st Okazaki Conference, Okazaki Conference Center, Okazaki (Japan), December

3. 水分子の向きが揃った特殊な結晶氷の生成 | 招待講演 (国内)

杉本敏樹;
第119回分子科学フォーラム, 岡崎カンファレンスセンター, 1月

4. 高効率水分解光触媒の実現に向けた触媒表面分光計測の挑戦 | 招待講演 (国内)

杉本敏樹;
第1回シンポジウム「階層縦断的アプローチによる革新的光エネルギー変換系の開拓」, 神戸大学, 神戸, 4月

5. Emergent proton ordering in heteroepitaxial ice films on metal substrates | 招待講演 (海外)

Toshiki Sugimoto;
International Workshop on Nonlinear Optics at Interfaces 2019,
Fudan University, Shanghai (China), June 10th-14th

6. 紫外光強度変調 FT-IR 分光による光触媒的メタン水蒸気改質反応のオペランド観測 | ポスター発表 (P01)

佐藤宏祐, 加藤史明, 櫻井敦教, 山本旭, 吉田寿雄, 杉本敏樹;
第38回光がかかわる触媒化学シンポジウム, トヨタ産業技術記念館, 名古屋, 6月21日

7. 光触媒的メタン水蒸気改質反応の紫外光強度変調オペランド FT-IR 分光 | ポスター講演 (2P36S)

佐藤宏祐, 加藤史明, 櫻井敦教, 山本旭, 吉田寿雄, 杉本敏樹;
2019年日本表面真空学会学術講演会, つくば国際会議場, 筑波, 10月29日

8. Ga₂O₃光触媒によるメタン水蒸気改質反応のオペランド分光 | ポスター (P11)

佐藤宏祐, 加藤史明, 櫻井敦教, 山本旭, 吉田寿雄, 杉本敏樹;
第2回日本表面真空学会若手部会研究会 放射光学会若手有志研究会, 物質・材料研究機構, 千現地区, 10月31日

受賞

1. 第12回分子科学会奨励賞

杉本敏樹；

“和周波発生振動分光法による水分子集合体の特異な水素結合構造と物性の解明”

メンバー



准教授

杉本 敏樹 Toshiki SUGIMOTO

D3

加藤 史明 Fumiaki KATO

助教

櫻井 敦教 Atsunori SAKURAI

M2

佐藤 宏祐 Hiromasa SATO

技術補佐員

濃野 永貞子 Ekuko NOUNO

秘書

横田 光代 Mitsuyo YOKOTA