

受賞講演・特別講演 | 受賞講演・特別講演：受賞講演・特別講演

2025年3月28日(金) 9:00 ~ 11:40 [F]4301(第4学舎 4号館 [3階] 4301)

**[[F]4301-3am] 受賞講演・特別講演**

座長：宮坂 博、今岡 享稔、山元 公寿

◆ 英語 ◆ 外国人の特別講演

9:00 ~ 9:50

[[F]4301-3am-01]

Interfacial fluxionality in electrocatalysis: in and out of equilibrium

○Anastassia N. Alexandrova<sup>1</sup> (1. University of California, Los Angeles)

9:50 ~ 9:55

休憩

◆ 日本語 ◆ 学会賞受賞講演

9:55 ~ 10:45

[[F]4301-3am-02]

先端分光計測法の開発と応用による複雑分子系の研究

○田原 太平<sup>1</sup> (1. 理化学研究所)

10:45 ~ 10:50

休憩

◆ 日本語 ◆ 学会賞受賞講演

10:50 ~ 11:40

[[F]4301-3am-03]

ナノクラスター精密担持による機能表面化学

○中嶋 敦<sup>1</sup> (1. 慶應義塾大学)

## Interfacial fluxionality in electrocatalysis: in and out of equilibrium

(<sup>1</sup>*Department of Chemistry and Biochemistry, Department of Materials Science and Engineering, University of California, Los Angeles, USA*) ○Anastassia N. Alexandrova<sup>1</sup>

**Keywords:** electrocatalysis, grand canonical DFT, grand canonical genetic algorithm, CO<sub>2</sub> reduction, hydrogen evolution reaction

Electrocatalytic interfaces under applied potential and in the presence of adsorbates dramatically reshape, as seen, for example, in *in situ* STM. I will present a theoretical framework to describe the dynamics of electrocatalytic interfaces, combining grand canonical DFT, global optimization under potential and adsorbate coverage, and the network of concurrent reaction pathways constituting the catalytic mechanism. Conditions radically reshape the interface, and change the accessible reaction mechanisms. To illustrate this, I will discuss size-selected supported Pt cluster electrocatalysts for HER. By combination of theory and experiment, we demonstrate that these clusters have exhibit strong fluxionality of structure and coverage as a function of voltage and the stage of the catalyzed reaction.<sup>1,2</sup> Metastable local minima are involved in the mechanism. The nature of the active sites strongly depends on the potential. This behavior inevitably leads to breaking scaling relations.<sup>3</sup> I will further show how fluxionality can actually be used as a tool in cluster electrocatalyst design.<sup>4</sup> While clusters are particularly fluxional, bulk interfaces are also prone to ongoing dynamism, and feature significantly off-equilibrium properties. The Cu cathode in the presence of CO, and H or OH, characteristic of CO(2)RR, strongly restructures. Theory describes this only when off-equilibrium dynamics is considered, and predicts no reconstruction in equilibrium conditions. Theory then proposes viable active sites for CO<sub>2</sub>RR and the parasitic HER reactions on such restructured electrodes.<sup>5,6</sup>

[1] Z. Zhang, T. Masubuchi, P. Sautet, A. N. Alexandrova, *Angew. Chem.* **62**, e2-2218210 (2023)

[2] J. Munarriz, Z. Zhang, P. Sautet, A. N. Alexandrova, *ACS Catal.* **12**, 14517-14526 (2022)

[3] B. Zandkarimi, A. N. Alexandrova, *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 460-467 (2019)

[4] Z. Zhang, B. Zandkarimi, J. Munarriz, C. E. Dickerson, A. N. Alexandrova, *ChemCatChem* **14**, e202200345 (2022)

[5] Z. Zhang, Z. Wei, P. Sautet, A. N. Alexandrova, *J. Am. Chem. Soc.* **144**, 19284-19293 (2022)

[6] D. Cheng, A. N. Alexandrova, P. Sautet, *J. Phys. Chem. Lett.* **15**, 1056–1061 (2024)

## 先端分光計測法の開発と応用による複雑分子系の研究

(理研) ○田原 太平

Study of Complex Molecular Systems by Development and Application of Advance Molecular Spectroscopy (RIKEN) ○Tahei Tahara

Spectroscopy is the "eye" of modern science, and it plays essential roles in a variety of research fields covering physics, chemistry, biology, and engineering. We have been developing and utilizing advanced spectroscopic methods to elucidate the properties and dynamics of molecular systems in the condensed phase. In particular, we have developed new types of ultrafast spectroscopy, interface-selective nonlinear spectroscopy, and single-molecule spectroscopy for observing fundamental phenomena of complex molecular systems such as protein/DNA/RNA and molecular assemblies, and liquid interfaces. In this presentation, I will overview the highlights of our research using new spectroscopies that we developed and discuss future directions.

*Keywords : Ultrafast Spectroscopy; Nonlinear Spectroscopy; Single Molecule Spectroscopy; Structural Dynamics; Interface*

分光計測は現代の科学の“目”であり、物理、化学、生物学、工学にわたる広範な分野で重要な役割を果たしている。我々は新しい分光法を開発することでこれまでできなかった観測を実現し、凝縮相における複雑分子系の本質的な性質を明らかにするために研究を行ってきた。特に、超高速分光、界面非線形分光、一分子分光の新しい計測法を開発し、それらを駆使して以下に述べる研究を行ってきた。

### 1. フェムト秒時間分解ラマン分光の開発と拡張による超高速反応の研究

伝統的なラマン分光では物質に光を照射してその非弾性散乱（ラマン散乱）を観測して振動スペクトルを得る。一方、分子の振動周期より短いフェムト秒パルスで光励起に用いると、インパルス誘導ラマン過程によってコヒーレントな核運動を分子に誘起し、分子振動を分光信号の時間的変化として観測できる。我々はこの時間領域ラマン分光を利用するとフェムト秒で反応する分子の超高速変化を追跡できることを示し、時間領域ラマン分光によるフェムト秒構造ダイナミクス研究を可能にした。さらに、この時間分解インパルス誘導ラマン分光法（TR-ISRS）に10フェムト秒以下の極短パルスを用いて、0~3000 cm<sup>-1</sup>の全振動領域でのフェムト秒時間分解ラマン分光測定を実現し、光受容蛋白質や分子集合体など複雑分子系の超高速過程を明らかにしたり。また、時間領域ラマン分光と相補的な、振動数領域の誘導ラマン過程を利用するフェムト秒誘導ラマン分光（FSRS）を紫外領域へ拡張し、シストランス異性化反応の途中に現れるねじれ形の電子励起状態（ファントム状態）のラマンスペクトルの観測に成功して、その構造を同定した<sup>2)</sup>。

### 2. 光位相を検出する界面選択的非線形分光の開発による液体界面の研究

界面は自然界や工業的に重要な多くの分子現象が起きる場であるが、界面、特に液体界面の分子レベルの理解は遅れている。我々は、超短パルスレーザー技術を界面研

究に導入し、一群の新しい界面選択的非線形分光法を開発した。特に、フェムト秒光の干渉を利用して界面で発生する和周波信号光の位相と振幅を決定することで、紫外可視および赤外/ラマンスペクトルと直接比較できる界面選択的電子/振動スペクトルの測定ができ、かつ信号光の位相から界面分子の上向き/下向きを決定できるヘテロダイン検出和周波発生 (HD-SFG) 分光を開発した<sup>3,4)</sup>。さらにこれをフェムト秒時間分解測定へと発展させ、溶液分子の研究と同等な水準で液体界面の超高速ダイナミクスを研究できるようにした<sup>5)</sup>。特に最近、赤外フェムト秒パルスによる振動励起と組み合わせて界面水分子の振動エネルギー緩和の全貌を明らかにするとともに<sup>6)</sup>、紫外フェムト秒パルスによる電子励起と組み合わせて水界面での反応観測に成功し、水表面ではフェノール分子の光反応が水溶液中より1万倍以上速く進むことを発見して液体界面の反応が溶液中の反応と著しく異なることを明示的に示した<sup>7)</sup>。

### 3. サブマイクロ秒一分子分光法の開発による生体高分子の構造変化の研究

タンパク質/DNA/RNAなどの生体高分子は熱励起によって常温下で絶えず構造を変えているが、この生体高分子の構造ゆらぎは生命活動を実現する上で本質的な役割を果たしている。しかし一般に、このような構造変化を光励起で一度に変化をスタートさせる通常の時間分解分光で研究することはできない。この「同期のとれないダイナミクス」を研究するために、サブマイクロ秒の時間分解能を持つ一分子分光である二次元蛍光寿命相関分光 (2D FLCS) を開発した<sup>8)</sup>。この原理的に新しい一分子分光法では、複数の分子から発せられる蛍光光子の相関を解析することで一分子のみからの信号を抽出する。さらに高繰り返し超短パルスレーザー光を蛍光励起に用いることで一分子からの蛍光の寿命を計測し、その変化を追跡する。蛍光寿命の変化は二次元の蛍光寿命相関図の変化として可視化されるが、ラベルした蛍光色素ペアのドナー色素からの蛍光の寿命は色素ペア間の距離を反映するため、その時間変化を追うことで生体高分子の構造変化を追跡できる。我々はこの2D FLCSを用いてタンパク質/DNA/RNAの折り畳みダイナミクスをサブマイクロ秒の時間分解能で検出することを可能にした。特に、細菌の転写制御に関わる mRNA のリボスイッチという部分のマイクロ秒の構造変化の観測に成功し、その転写制御機構の分子モデルを提出した<sup>9)</sup>。

講演ではこれら研究のハイライトについて説明するとともに、それを基に現在新たに進めている研究について議論する。

- 1) H. Kuramochi, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 9699.
- 2) H. Kuramochi, T. Tsutsumi, K. Saita, Z. Wei, M. Osawa, P. Kumar, L. Liu, T. Takeuchi, T. Taketsugu, T. Tahara, *Nat. Chem.* **2024**, 16, 22.
- 3) S. Yamaguchi, T. Tahara, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 14815.
- 4) S. Nihonyanagi, J. Mondal, S. Yamaguchi, T. Tahara, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **2013**, 64, 579.
- 5) S. Nihonyanagi, S. Yamaguchi, T. Tahara, *Chem. Rev.* **2017**, 117, 10665.
- 6) W. Sung, K. Inoue, S. Nihonyanagi, T. Tahara, *Nat. Commun.* **2024**, 15, 1258.
- 7) R. Kusaka, S. Nihonyanagi, T. Tahara, *Nat. Chem.* **2021**, 13, 306.
- 8) K. Ishii and T. Tahara, *J. Phys. Chem. B* **2013**, 117, 11414.
- 9) B. Sarkar, K. Ishii, T. Tahara, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143, 7968.

## ナノクラスター精密担持による機能表面化学

(慶大理工) ○中嶋 敦

Functionalized Surface Chemistry Enabled by Precision-Controlled Nanocluster Immobilization (*Department of Chemistry, Keio University*) ○Atsushi Nakajima

The creation of nanomaterials with new functionalities at the nanometer scale is essential for advancing science and technology. Nanoclusters, around 1 nanometer in size, demonstrate novel physical properties due to unique structural patterns not found in bulk materials. Gaining attention in materials science for their potential in catalytic activity and plasmonic optical properties, nanocluster science utilizes the synergistic effects of elemental combination. Remarkable developments in high-quality, high-strength nanocluster generation and precise immobilization methods have bridged the gap from gas-phase to surface chemistry. This research advances the functional chemistry of supported nanoclusters, encompassing the development of new surface modification techniques using  $M@S_{116}$  superatoms, evaluation of the physical properties of supported nanoclusters, and their applications in functional materials chemistry. This strategic approach significantly enhances functionalized surface chemistry.

*Keywords* : Nanocluster; Organic Substrate; Superatom;  $M@S_{116}$ ; Functionalized Surface

ナノメートルサイズの新機能をもつナノ物質の創製は、科学・技術の発展を牽引する重要な基盤である。特に、「ナノクラスター」と呼ばれる1ナノメートル程度のナノ物質は、構成原子数に依存してバルクには見られない構造様式に基づく新奇な物性が発現する。これまで、レーザー蒸発法と質量分析法、各種分光法などの高感度な測定が発展し、サイズ依存性をはじめとして元素の複合化による協同効果などのナノクラスターの構造や物性の基礎的な理解が進んだ。これらを背景に、ナノクラスター科学は、触媒活性やプラズモン応答の光物性などの新たな機能表面化学のパラダイムへの展開が期待されている。気相化学から表面化学への領域横断には、高品質で高強度のナノクラスター生成法と精密担持法の革新が必要であり、これらの手法開拓をもとに担持ナノクラスターの機能物性化学に関する以下のような研究を推進した。

### 1. ナノクラスターによる新たな表面修飾手法の開発

高出力パルスマグネトロンスパッタリング法に基づくナノクラスター生成技術を開発し、ナノクラスターイオンを従来の10~100倍程度、生成可能にした。この手法は、並進エネルギー分布が狭く蒸着効率に優れ、表面を乱さない高品質なイオンビーム源である。この手法により、例えば、金属(M)内包シリコンケージ超原子( $M@S_{116}$ )やホウ素原子内包アルミニウムケージ超原子( $B@Al_{12}$ )など、高次構造を有するナノクラスター超原子の選択的生成を可能にした。また、電子受容型の $C_{60}$ や電子供与型のコロン誘導体(HB-HBC)を活用した有機分子修飾基板を用いて、ナノクラスターの精密担持法を開発した。有機基板によって担持ナノクラスターの電荷状態や局所的な分子間相互作用を精密に制御することで、ナノクラスターの特性に応じた担持状態の最適化を実現し、ナノクラスター修飾表面の機能化を実現した。さらに、ナノクラス

ターを液体や粉体に直接打ち込むことで、ナノクラスター分散液や粉体の作製も可能となり、ナノクラスター担持体の適用範囲を大きく広げた。

## 2. 担持ナノクラスターの物性評価

$M@Si_{16}$  超原子は、遷移金属原子  $M$  を中心に  $Si$  原子 16 個のケージ構造をもち、高い構造対称性と 68 電子閉殻に基づく化学的安定性を示す。多様な  $M@Si_{16}$  超原子に対して表面担持を展開し、 $M@Si_{16}$  超原子の新たな周期律を実証した。3 族、4 族、5 族、6 族の金属原子を内包することで、各  $M@Si_{16}$  超原子がハロゲン様、希ガス様、アルカリ金属様、アルカリ土類金属様の化学的性質を示すことを、走査型トンネル顕微鏡や X 線光電子分光法、および担持超原子の酸化耐性を通じて明らかにした。さらに、広域 X 線吸収微細構造(EXAFS)解析を通じて金属内包構造を同定し、有機基板を用いて金属内包構造の電子配置に基づく担持  $M@Si_{16}$  超原子の周期律を解明した。

また、 $Al$  原子 13 個が集合したナノクラスター負イオン ( $Al_{13}^-$  超原子) は、中心原子を 12 個の原子が取り囲む正 20 面体構造による幾何的安定性と、総価電子数 40 個の電子的安定性を同時に満たす。この  $Al_{13}^-$  超原子や  $Al$  と同族のホウ素を中心とする  $B@Al_{12}$  超原子を基板担持すると、 $n$  型  $C_{60}$  有機基板上で酸化されやすい性質を示す一方で、 $p$  型 HB-HBC 有機基板上では電荷移動による安定化が起こることを解明した。

さらに、貴金属ナノクラスターのプラズモン光学応答の起源を解明した。銀原子数を峻別したナノクラスターを  $C_{60}$  基板上に蒸着し、超高速フェムト秒レーザー光を用いた 2 光子光電子分光法(2PPE)を適用して局在表面プラズモン共鳴(LSPR)の光学特性の起源を明らかにした。9 原子以上の銀ナノクラスターが担持状態で LSPR 応答を示すことを実証し、プラズモン励起電子の緩和ダイナミクスが 50 フェムト秒以下という非常に短い寿命をもつことを明らかにした。

## 3. 担持ナノクラスターを活用した機能物性化学

白金ナノクラスターを用いた燃料電池触媒の開発では、白金ナノクラスターを単一サイズで基板担持する技術確立した。この手法により、従来の標準触媒に比べて約 2 倍の触媒活性を実現し、燃料電池の低コスト化と効率向上への新たな道筋を示した。

また、 $M@Si_{16}$  超原子を多層に担持した集積膜を作製し、その超原子集積膜がホッピング伝導性に基づく電気伝導特性を示すことを明らかにした。さらに、超原子集積膜では電気伝導特性が内包金属元素によって変化することを実証し、特に、アルカリ金属様の  $M@Si_{16}$  超原子が他の  $M@Si_{16}$  超原子に比べて高い電気伝導性をもつことを示した。これにより、超原子周期律を活用した電子材料設計の新たな指針を提供した。

さらに、光電子放射顕微鏡法(PEEM)を用いて、銀ナノクラスターの LSPR 応答を増感剤として活用し、有機分子膜に覆われた金属界面での表面プラズモンポラリトン(SPP)の伝播特性を解明し、新たなプラズモニックデバイス設計に向けた評価法を構築し、ナノクラスターを機能単位として活用する表面修飾の可能性を大きく広げた。

【謝辞】 既報論文の共著者の共同研究者、研究室のすべての学生、さらには、科学技術振興機構、ならびに、日本学術振興会の研究支援に心から感謝申し上げます。